

RAFAEL HENRIQUE CAMPARIN

**AVALIAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA E DE ENERGIA DE UMA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL ESTACIONÁRIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de Mestre. Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE – Setor de Tecnologia – Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro

Co-orientador: Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge

**CURITIBA
2006**

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Luiz Augusto da Cruz Meleiro e Regina Maria Matos Jorge, pela dedicada orientação.

Aos pesquisadores Mauricio Pereira Cantão, Patricio Rodolfo Impinnisi, Heloisa Nunes da Motta, Carlos Mario Garcia e ao funcionário João Carlos Koppe do Instituto LACTEC, pelo indispensável e fundamental auxílio.

Ao LACTEC, por fornecer recursos e equipamentos para a realização do presente trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia - PIPE da Universidade Federal do Paraná por possibilitar o andamento do trabalho.

À Companhia Paranaense de Energia, COPEL, pelo apoio financeiro à dissertação e ao projeto de pesquisa no qual este trabalho foi realizado.

Ao PRH24, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1	2
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	2
1.1 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	5
1.2 TRABALHOS SUBMETIDOS.....	6
CAPÍTULO 2	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	7
2.1.1 Células a combustível de ácido fosfórico.....	15
2.1.2 Célula a combustível estacionária do modelo PC25C.....	20
2.1.3 Produção de hidrogênio	22
CAPÍTULO 3	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.1.1 Reator de hidrodessulfurização	33
3.1.2 Ejetor de gás natural	33
3.1.3 Reator de reforma a vapor	35
3.1.4 Reator de deslocamento de água	37
3.1.5 Reator eletroquímico	37
3.1.6 Tanque separador.....	38
3.1.7 Condensador	39
3.1.8 Aquecedore elétrico AE-301	39
3.1.9 Unidade de tratamento de água	39

3.1.10	Trocadores de calor	40
3.1.11	Ventiladores.....	40
3.1.12	Instrumentação.....	41
3.2	METODOLOGIA.....	43
3.2.1	Levantamento dos dados experimentais.....	43
3.2.2	Determinação da vazão de vapor que alimenta o reator de reforma.	44
3.2.3	Introdução ao balanço de massa.	46
3.2.4	Introdução ao balanço de energia.	48
CAPÍTULO 4		49
4	MODELAGEM MATEMÁTICA	49
4.1	BALANÇO DE MASSA DA UNIDADE PC25C.	51
4.1.1	Determinação teórica do consumo de combustível da unidade PC25C.....	66
4.1.2	Avaliação da integração energética do sistema de geração de vapor.....	67
4.1.2.1	Balanço de energia no tanque separador.....	68
4.1.2.2	Balanço de energia do reator eletroquímico.....	73
4.1.2.3	Balanço de energia do aquecedor elétrico AE-301	75
4.1.2.4	Balanço de energia do reator de deslocamento de água.....	76
4.1.2.5	Balanço de energia do trocador de calor TC-101	79
4.1.2.6	Balanço de energia do trocador de calor TC-301	80
4.1.3	Avaliação da integração energética do sistema de refrigeração.....	82
4.1.3.1	Balanço de energia do sistema de ventilação.....	83
4.1.3.2	Balanço de energia no condensador.....	84
4.1.4	Determinação da eficiência da unidade PC25C.	87
CAPÍTULO 5		90
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
5.1	LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	90
5.2	DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE VAPOR.....	90
5.3	ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.	92
5.4	DETERMINAÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL.....	96
5.5	BALANÇOS DE MASSA E DE ENERGIA DA UNIDADE PC25C.....	98
5.5.1	Excesso de hidrogênio no reator eletroquímico.	98

5.5.2	Fração condensada de vapor no condensador.	99
5.5.3	Auto-suficiência da unidade PC25C em água.	101
5.6	EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C	102
CAPÍTULO 6		106
6	CONCLUSÃO E SUGESTÕES	106
6.1	CONCLUSÕES	106
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
CAPÍTULO 7		109
7	REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE A		113
APÊNDICE B.....		114
APÊNDICE C.....		119

LISTA DE TABELAS

TABELA 01.	COMPOSIÇÃO DO GÁS BOLIVIANO.	3
TABELA 02.	REAÇÕES DA CÉLULA DE MEMBRANA POLIMÉRICA.	10
TABELA 03.	REAÇÕES DA CÉLULA ALCALINA.....	11
TABELA 04.	REAÇÕES DA CÉLULA DE CARBONATO FUNDIDO.	12
TABELA 05.	REAÇÕES DA CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO MEDIANTE O CONSUMO DE HIDROGÊNIO.	13
TABELA 06.	REAÇÕES DA CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO MEDIANTE O CONSUMO DE MONÓXIDO DE CARBONO.	13
TABELA 07.	CARACTERÍSTICAS DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	14
TABELA 08.	REAÇÕES DA CÉLULA DE ÁCIDO FOSFÓRICO.	16
TABELA 09.	REAÇÕES DA REFORMA A VAPOR DE GÁS NATURAL.....	23
TABELA 10.	EQUIPAMENTOS DA UNIDADE PC25C.....	30
TABELA 11.	CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES UTILIZADOS NO LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.	42
TABELA 12.	SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO MODELO MATEMÁTICO.....	49
TABELA 13.	DADOS EXPERIMENTAIS.	90
TABELA 14.	DETERMINAÇÃO DA VAZÃO MOLAR DE VAPOR.	91
TABELA 15.	RELAÇÃO ENTRE AS VAZÕES MOLARES DE VAPOR E DE GÁS NATURAL NA ALIMENTAÇÃO DO REATOR DE REFORMA.	92
TABELA 16.	POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA E CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.	93
TABELA 17.	POTÊNCIA ELÉTRICA CONSUMIDA PELO AQUECEDOR AE-301.	95
TABELA 18.	VAZÃO DE GÁS NATURAL QUE ALIMENTA A UNIDADE PC25C.	96
TABELA 19.	EXCESSO DE HIDROGÊNIO NO REATOR ELETROQUÍMICO.....	99
TABELA 20.	FRAÇÃO DE VAPOR CONDENSADA.....	100
TABELA 21.	EXCEDENTE DE ÁGUA GERADO PELA PC25C.	101
TABELA 22.	EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO GÁS NATURAL.	102
TABELA 23.	EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO INFERIOR DO GÁS NATURAL.	103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01.	PROCESSO ELETROQUÍMICO.....	15
FIGURA 02-	CÉLULA A COMBUSTÍVEL ESTACIONÁRIA DO MODELO PC25C.	27
FIGURA 03.	EQUIPAMENTOS LOCALIZADOS NA DIANTEIRA DA CABINE.	29
FIGURA 04.	EQUIPAMENTOS LOCALIZADOS NA TRASEIRA DA CABINE.	30
FIGURA 05.	FLUXOGRAMA DA UNIDADE PC25C.....	32
FIGURA 06.	EJETOR DE GÁS NATURAL.	34
FIGURA 07.	DISPOSIÇÃO DOS TUBOS DE REAÇÃO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO.....	35
FIGURA 08.	TUBOS DE REAÇÃO DO REATOR DE REFORMA.....	36
FIGURA 09.	SEÇÃO FRONTAL DO EMPILHAMENTO DE QUATRO CÉLULAS DO REATOR ELETROQUÍMICO.	38
FIGURA 10.	SISTEMA DE VENTILAÇÃO.....	40
FIGURA 11.	DESENHO ISOMÉTRICO DO TANQUE SEPARADOR.	45
FIGURA 12.	SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR.	65
FIGURA 13.	VOLUME DE CONTROLE DO REATOR DE REFORMA.	66
FIGURA 14.	VOLUME DE CONTROLE DO TANQUE SEPARADOR.....	68
FIGURA 15.	VOLUME DE CONTROLE DO REATOR ELETROQUÍMICO.	73
FIGURA 16.	VOLUME DE CONTROLE DO AQUECEDOR ELÉTRICO AE-301	75
FIGURA 17.	VOLUME DE CONTROLE DOS REATORES DE DESLOCAMENTO DE ÁGUA E DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	76
FIGURA 18.	VOLUME DE CONTROLE DO TROCADO DE CALOR TC-101.....	79
FIGURA 19.	VOLUME DE CONTROLE DO TROCADO DE CALOR TC301.	80
FIGURA 20.	SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO.....	82
FIGURA 21.	VOLUME DE CONTROLE DO SISTEMA DE VENTILAÇÃO.....	83
FIGURA 22.	VOLUME DE CONTROLE DO CONDENSADOR.....	84
FIGURA 23.	POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA E CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.	93
FIGURA 24.	RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL E A CORRENTE ELÉTRICO DO REATOR ELETROQUÍMICO.	94
FIGURA 25.	POTÊNCIA ELÉTRICA CONSUMIDA.....	95
FIGURA 26.	CONSUMO DE COMBUSTÍVEL DA UNIDADE PC25C.	97
FIGURA 27.	EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO GÁS NATURAL.	103
FIGURA 28.	EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO INFERIOR DO GÁS NATURAL.	104

LISTA DE SIGLAS

A	AMPERÍMETRO
AE	AQUECEDOR ELÉTRICO
AFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL ALCALINA
ANEEL	ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA
BB	BOMBA
BE	BALANÇO DE ENERGIA
BM	BALANÇO DE MASSA
CA	CORRENTE ALTERNADA
CC	CORRENTE CONTÍNUA
COPEL	COMPANHIA DE ENERGIA ELETRICA DO PARANÁ
CP	CORRENTE PRINCIPAL
CS	CORRENTE SECUNDÁRIA
DMFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL QUE FAZ USO DIRETO DO METANOL
DEFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL QUE FAZ USO DIRETO DO ETANOL
FE	SENSOR DE VAZÃO
FPE	POLIETILENO FLUORADO
GLP	GÁS LIQUEFEITO DO PETRÓLEO
GN	GÁS NATURAL
HBM	HOTTINGER BALDWIN MESSTECHNIK
HDS	HIDRODESSULFURIZAÇÃO
LACTEC	INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO
LC	CONTROLADOR DE NÍVEL
MCFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO
PE	SENSOR DE PRESSÃO
PAFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FOSFÓRICO
PC25C	MODELO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL ESTACIONÁRIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO
PCP	PAINEL DE CONTROLE PRINCIPAL
PCS	PODER CALORÍFICO SUPERIOR
PCI	PODER CALORÍFICO INFERIOR
PEMFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA
PG	PROPILENO GLICOL
PTFE	POLI-TETRA-FLUOR-ETILENO
SAD	SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS
SOFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO
TC	TROCADOR DE CALOR
TE	SENSOR DE TEMPERATURA
UTC	<i>UNITED TECHNOLOGIES COMPANY</i>
V	VOLTÍMETRO
VC	VOLUME DE CONTROLE
VS	VÁLVULA SOLENOIDE

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{P_M}	Capacidade calorífica de mistura [J/mol.K]
C_{P_R}	Capacidade calorífica de reação [J/mol.K]
E_{OP}	Potencial de operação de reator eletroquímico [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
g	Aceleração da gravidade [m/s ²]
ΔG_R	Energia livre de Gibbs de reação [J/mol.K]
H_{Inf}	Altura inferior do nível do tanque separador [m]
H_{Sup}	Altura superior do nível do tanque separador [m]
ΔH_X	Variação de entalpia da corrente X em relação à temperatura de referência [J/mol.k]
ΔH_Y^X	Variação de entalpia entre as correntes X e Y [J/mol.k]
ΔH_R	Entalpia de reação [J/mol.K]
$\Delta H_R^{T_0}$	Entalpia padrão de reação [J/mol];
$\Delta H_{L^{SAT}}^{V^{SAT}}$	Entalpia de vaporização [J/mol.K]
ΔH_{LVB}	Entalpia de vaporização na temperatura de ebulição [J/mol]
I	Corrente elétrica do reator eletroquímico [A]
k_{RI}	Constante de equilíbrio da reação I [atm ²]
k_{RII}	Constante de equilíbrio da reação II
L_T	Comprimento do tanque separador [m]
m	Massa em base molar [mol]
\dot{m}_X	Vazão molar da corrente X [mol/h]
\dot{m}_X^E	Vazão molar de espécie química E no corrente X [mol/h]
M	Massa [kg]
\dot{M}_X	Vazão mássica da corrente X [kg/h]

n	Número de moles de elétrons transferidos [mol]
\dot{Q}_{AE-101}	Potência térmica dissipada pelo aquecedor elétrico AE-101 [J/h]
\dot{Q}_{AE-301}	Potência térmica dissipada pelo aquecedor elétrico AE-301 [J/h]
\dot{Q}	Potência térmica que atravessa a fronteira de um volume de controle qualquer [J/h]
P_V	Pressão parcial do vapor [atm]
P_X	Pressão da corrente X [atm]
PCS_{GN}	Poder calorífico superior do gás natural [J/Nm ³]
PCI_{GN}	Poder calorífico inferior do gás natural [J/Nm ³]
\dot{Q}_X	Potência térmica da corrente X em relação à temperatura de referência [J/h]
\dot{Q}_Y^X	Variação de potência térmica entre as correntes X e Y [J/h]
$\dot{Q}_{L^{SAT}}^{V^{SAT}}$	Potência térmica de vaporização [J/h]
\dot{Q}_R	Potência térmica de reação [J/h]
\dot{Q}_{TD}	Potência térmica dissipada pela unidade [J/h]
R	Constante universal dos gases [J/mol.K]
R_T	Raio do tanque separador [m]
rr	Razão de reciclo da corrente CP-109 que alimenta o reator de hidrodesulfurização
ΔS_R	Entropia de reação [J/mol.K]
$\Delta S_R^{T_0}$	Entropia padrão de reação [J/mol.K]
T_B	Temperatura de ebulição [K]
T_C	Temperatura crítica [K]
T_{SAT}	Temperatura de saturação [K]
T_X	Temperatura da corrente X [K]
U	Energia interna do volume de controle [J/mol]

v	Velocidade [m/s]
\dot{v}	Vazão volumétrica [Nm ³ /h]
V_T	Volume do tanque separador [m ³]
\dot{W}	Trabalho elétrico exercido ou realizado sobre um volume de controle [J/h]
\dot{W}_{EC}	Potência elétrica consumida [J/h]
\dot{W}_{EN}	Potência elétrica nominal [J/h]
\dot{W}_{EG}	Potência elétrica gerada [J/h]
x_C	Fração condensada de vapor
X_R	Grau de avanço da reação R [mol/h]
y_X^E	Fração molar da espécie E na corrente X
ε_E^{PCS}	Eficiência elétrica da unidade baseada no PCS do gás natural [%]
ε_T^{PCS}	Eficiência térmica da unidade baseada no PCS do gás natural [%]
$\varepsilon_{Total}^{PCS}$	Eficiência total da unidade baseada no PCS do gás natural [%]
ε_E^{PCI}	Eficiência elétrica da unidade baseada no PCS do gás natural [%]
ε_T^{PCI}	Eficiência térmica da unidade baseada no PCI do gás natural [%]
$\varepsilon_{Total}^{PCI}$	Eficiência total da unidade baseada no PCI do gás natural [%]
ν_R^E	Coeficiente estequiométrico da espécie química E na reação R

RESUMO

Visando detalhar a integração energética de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico para várias potências nominais de operação, foram avaliados os balanços de massa e de energia da unidade PC25C, fabricada pela *United Technologies Company* (UTC) *Fuel Cells*, através da elaboração de um modelo matemático do sistema. A unidade avaliada está localizada no Instituto de Pesquisa para o Desenvolvimento – LACTEC. No modelo, o gás natural que alimenta a unidade de produção de hidrogênio foi representado pelo metano e a quantidade de hidrogênio gerada pelos reatores de reforma a vapor e de deslocamento foi determinada através do critério de equilíbrio termodinâmico. Os dados de pressão, vazão, temperatura, voltagem e corrente elétrica necessários para o cálculo dos balanços foram obtidos pelos sensores originais da unidade, utilizados para fins de controle, e pela instalação de sensores adicionais. Através deste estudo foi possível determinar as vazões de vapor de água e de gás natural que alimentam a unidade de produção de hidrogênio, a energia elétrica consumida pela unidade, a energia térmica recuperada pelo ciclo de refrigeração e as eficiências elétrica, térmica e total da unidade PC25C. Este estudo é parte integrante de um projeto de pesquisa e desenvolvimento realizado em parceria com a COPEL Geração, no âmbito do Programa de Pesquisa de Desenvolvimento da ANEEL, que visa trazer conhecimentos necessários à fabricação de unidades de energia baseadas em células a combustível.

Palavras-Chaves: Célula a combustível, integração energética, balanço de massa, balanço de energia, eficiência.

ABSTRACT

Aiming the investigation of the energetic integration of a stationary phosphoric acid fuel cell operating at several nominal power levels, the mass and energy balance for the PC25C model, made by United Technologies Company Fuel Cells, were evaluated through the mathematic model of the system. In this model, the natural gas that feeds the unit of hydrogen generation was represented by methane and the amount of hydrogen produced by steam reforming and Shift reactor was calculated by means of the thermodynamics equilibrium condition. The process data necessary to evaluate the balance, were obtained from the data acquisition equipment and sensors already available in the fuel cell. From this work, it was possible to determine the steam and gas flows that feed the generation unit, the thermal energy recovered from the refrigeration cycle, the Plant efficiency, etc. This study was performed as part of a P&D project developed by LACTEC and COPEL Generation utility under National Energy Agency (ANEEL). It brings some necessary knowledge to the production of energy Plants based in fuel cells.

Key-words: Fuel cell, energetic integration, mass balance, energy balance, efficiency.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, existe grande interesse em pesquisar sistemas de geração de energia elétrica mais eficientes e menos poluentes, partindo de fontes renováveis e não renováveis (SPINACÉ *et al.*, 2004).

O primeiro congresso que abordou os malefícios e algumas soluções para o problema da poluição ambiental, provocado pela queima excessiva de combustível fóssil, ocorreu em meados da década de 70, em Estocolmo (VILAS, 2006). O aumento da eficiência dos processos, visando otimizar o consumo de combustível, foi uma das soluções apresentadas naquele momento. Atualmente, as fontes renováveis de energia, associadas ao desenvolvimento de novos processos mais eficientes, têm se mostrado uma alternativa mais concreta para reduzir os impactos causados pela queima de combustível fóssil. Esta proposta foi apresentada durante a reunião RIO92, que ocorreu no Rio de Janeiro em 1992. Em uma outra reunião, realizada em Quioto no ano de 1997, foi proposto que 10% da energia consumida pela humanidade teria que ser proveniente de fontes renováveis. Vários países apoiaram esta meta, inclusive o Brasil (VILAS, 2006).

Neste propósito, as células a combustível estão se tornando uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas ambientais provocados pela geração de energia elétrica. A vantagem da utilização das células a combustível, quando comparadas aos sistemas convencionais termoelétricos, consiste na sua elevada eficiência. O fato de um processo ser mais eficiente que outro significa que para uma mesma quantidade de energia elétrica gerada o consumo de combustível é menor. Com isso, a quantidade de poluentes que são lançados para a atmosfera, como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos

e particulados, pode ser reduzida.

As células a combustível vendidas comercialmente utilizam o gás natural como combustível, a exemplo da unidade PC25C fabricada pela *United Technologies Company* (UTC) *Fuel Cells*. O propano e os gases oriundos de biodigestores e de gaseificadores de biomassa também podem ser utilizados como combustível neste tipo de célula. A vantagem ambiental da utilização do gás natural, quando comparado a outras frações mais pesadas dos combustíveis fósseis, é uma menor emissão de dióxido de carbono por quantidade de energia gerada (RIFKIN, 2003). No Brasil, o gás natural possui ainda uma baixa participação na matriz energética apesar de ser um recurso natural abundante no território nacional (PERRUT, 2005).

Grande parte do gás natural utilizado no Brasil é procedente da Bolívia. Na Tabela 01 está a composição do gás natural boliviano, determinada através da análise cromatográfica gasosa ASTM-D-1945 ISO 6974, segundo dados da Companhia de Gás de São Paulo (COMGAS)*.

TABELA 01. COMPOSIÇÃO DO GÁS BOLIVIANO.

Componentes	Fórmula	Fração molar
Metano	CH ₄	0,918
Etano	C ₂ H ₆	0,0558
Propano	C ₃ H ₈	0,0097
I-butano	C ₄ H ₁₀	0,0003
N-butano	C ₄ H ₁₀	0,0002
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,001
Nitrogênio	N ₂	0,0142
Dióxido de carbono	CO ₂	0,0008

O grande desafio para a utilização da unidade PC25C é o seu alto custo, em torno de US\$ 4.000,00 a US\$ 5.000,00 por kW instalado. O preço não vem caindo com o volume produzido, criando a visão de que esta tecnologia não tem

* <http://comgas.com.br>, acessado em maio de 2006.

futuro comercial. No entanto, a operação e a manutenção destas unidades mostram que nas condições brasileiras o custo pode ser reduzido, uma vez que os custos da mão de obra e dos componentes nacionais, tais como válvulas, motores, atuadores, sensores, tubulação, entre outros, são menores que nos países mais desenvolvidos.

Um estudo do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, que visa a utilização da unidade PC25C em substituição à rede elétrica residencial e aquecimento por GLP, indica que o preço competitivo da célula, considerando uma durabilidade de 7 anos, é de US\$ 3.600,00 por kW. Uma estimativa conservadora de nacionalização mostra que 32% das peças podem ser substituídas por similares nacionais. Desta forma, o valor da unidade cairia para US\$ 3.500,00 por kW o que a tornaria competitiva em certos nichos do mercado (CANTÃO, 2004).

Neste trabalho é apresentada a avaliação dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C instalada no LACTEC, partindo de um modelo matemático do sistema. Este modelo considera que os reatores de reforma e de deslocamento de água operam nos limites termodinâmicos, sendo desprezadas as limitações cinéticas e de transferências de massa interna e externa ao catalisador. Desta forma, a composição da corrente que alimenta o ânodo do reator eletroquímico pode ser determinada. Trabalho semelhante é apresentado por YAMAMOTO (1990), onde as características da corrente de saída de um reformador industrial são determinadas através de um modelo de equilíbrio termodinâmico.

A unidade PC25C é composta por diversos equipamentos que têm a finalidade de produzir hidrogênio, vapor de água, energia elétrica e energia térmica de maneira eficiente. Através da avaliação dos balanços de massa e de energia, é possível compreender de que forma as energias térmicas e químicas remanescentes de um equipamento são direcionadas para outras utilidades,

garantindo um elevado rendimento global da unidade. O aquecimento das correntes reacionais, a produção de vapor, o sistema de refrigeração e a câmara de combustão do reator de reforma são exemplos de operações que demandam destas energias. Portanto, o entendimento do funcionamento a unidade está diretamente relacionado à compreensão das integrações energéticas ocorridas.

O resultado imediato mais expressivo deste estudo é a determinação da potência elétrica nominal ótima de operação da unidade PC25C, porém o conhecimento aqui adquirido pode ser extrapolado para a utilização de outros combustíveis, oriundos de fontes renováveis ou não, e, até mesmo, para outras tecnologias de células a combustível. Este trabalho é parte integrante de um projeto de pesquisa e desenvolvimento realizado em parceria com a COPEL Geração, no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da ANEEL, que complementa o projeto de demonstração de células a combustível desenvolvido há 4 anos pelo LACTEC e pela COPEL Distribuição.

Estudo similar foi apresentado por LARMINIE & DICKS (2003) para uma célula estacionária de membrana polimérica capaz de fornecer 100 kW de potência elétrica nominal. O fluxograma básico desta unidade é a as características das suas correntes principais, tais como a temperatura, a pressão, a vazão, a composição e a entalpia, poderão ser observados no Apêndice A.

1.1 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A introdução geral do trabalho, presente no Capítulo 1, descreve as vantagens e os desafios encontrados na aplicação da célula a combustível do modelo PC25C em substituição aos métodos convencionais de geração de energia. O objetivo principal, que motivou a realização deste estudo, também está descrito neste capítulo.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica das diferentes

tecnologias de células a combustível, dando maior destaque à célula a combustível de ácido fosfórico. Os reatores da unidade de produção de hidrogênio também são revisados neste capítulo.

No Capítulo 3 são apresentados os equipamentos contidos na unidade PC25C e a metodologia empregada no levantamento dos dados experimentais necessários para a elaboração deste estudo. A modelagem matemática, que calcula os balanços de massa e de energia da unidade PC25C, está detalhada no Capítulo 4. A eficiência da unidade, as vazões de combustível e vapor de água que alimentam a unidade de produção de hidrogênio, o consumo de energia elétrica das operações e a auto-suficiência em água, são alguns dos resultados apresentados e discutidos no Capítulo 5.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas estão descritas nos Capítulos 6 e 7, respectivamente.

1.2 TRABALHOS SUBMETIDOS

Os trabalhos submetidos para congressos e eventos, elaborados no decorrer da dissertação, estão apresentados abaixo:

CAMPARIN, R. H.; IMPINNISI, P. R.; JORGE, R. M. M.; CANTÃO, M. P.; MOTTA, H. N. Avaliação de balanço de planta de energia baseada em células a combustível. **XVIII Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica**. Curitiba, 2005.

CAMPARIN, R. H.; IMPINNISI, P. R.; JORGE, R. M. M.; CANTÃO, M. P. Avaliação de balanço de planta de energia baseada em células a combustível. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Salvador, 2005.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira seção deste capítulo apresenta uma revisão sobre as diferentes tecnologias de células a combustível, mostrando suas características mais importantes, suas vantagens e desvantagens. Esta seção contempla duas subseções, que mostram as características operacionais e estruturais de uma célula de ácido fosfórico e as possíveis aplicações da unidade PC25C. Os processos de produção de hidrogênio, para aplicações em células a combustível, são revisados na segunda seção deste capítulo.

2.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química de uma reação em energia elétrica e térmica (CHOUDHURY *et al.*, 2002). Segundo TICIANELLI & GONZALEZ (1998) a principal diferença entre a célula a combustível e os outros sistemas eletroquímicos é que na célula a combustível os reagentes na forma gasosa são alimentados continuamente.

O conceito de célula a combustível existe há mais de 150 anos e foi descoberto por William Grove, em meados de 1835. O termo célula a combustível foi criado quatro anos mais tarde, em 1839, por Ludwig Mond e Charles Langer (WENDT *et al.*, 2000; VILAS, 2003).

A primeira célula a combustível funcional foi construída pelo engenheiro Francis Bacon em 1932. Esta célula utilizava um eletrólito alcalino e operava a uma temperatura de 200°C sob pressão. Na década de 50, Broers e Ketelaar realizaram experimentos com células a combustível de carbonato

fundido. Mais tarde, na NASA, Broers desenvolveu a primeira célula com membrana polimérica, porém os resultados não foram satisfatórios. Logo após, foram desenvolvidas as células alcalinas para aplicações espaciais. Somente no final dos anos 60 teve início o desenvolvimento das células a ácido fosfórico, pela *United Technology Corporation*, apresentando um significativo progresso tecnológico (WENDT *et al.*, 2000; VILAS, 2003).

Atualmente, existem várias tecnologias de células a combustível. As células a combustível alcalina (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de membrana polimérica (PEMFC), de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC) são as mais difundidas. Existem ainda as células a combustível que fazem uso direto da oxidação do metanol (DMFC) e do etanol (DEFC), porém estas são células de membranas poliméricas com catalisadores modificados.

As células a combustível são compostas por dois eletrodos porosos, anódico e catódico, revestidos ou não por uma camada de catalisador, separados por um eletrólito líquido ou sólido. O eletrólito é um material que permite a mobilidade dos íons, sem que haja o contato entre as espécies reagentes. Segundo LARMINIE & DICKS (2003), as células são classificadas como de baixa, moderada e alta temperatura. As células que operam a baixa e moderada temperatura, de maneira geral, apresentam seus eletrodos revestidos por uma camada de catalisador de metal nobre e necessitam que o processo de reforma seja externo. As que operam a elevada temperatura dispensam a reforma prévia, sendo que a reação de produção de hidrogênio ocorre no eletrodo anódico da célula (LARMINIE & DICKS, 2003).

As diferentes tecnologias de células a combustível são denominadas pelo tipo de material utilizado como eletrólito (WENDT *et al.*, 2000). Para que o eletrólito permita uma boa mobilidade iônica a temperatura do sistema eletroquímico deve ser otimizada. Isto explica por que cada tecnologia trabalha em faixa de temperatura diferenciada. Uma outra variante entre as diferentes

células a combustível são os íons transportados que podem ser H_3O^+ , OH^- , CO_3^{2-} ou O^{2-} (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000).

O catalisador e a matriz das células eletroquímicas são dependentes da temperatura de operação da célula. As tecnologias que operam a elevada temperatura, como a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC), necessitam de materiais especiais de custo elevado, porém dispensam a utilização de metais nobres como catalisador. O inverso ocorre com as células que operam com temperaturas baixas ou moderadas (LARMINIE & DICKS, 2003).

A célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC) opera em uma faixa de temperatura que varia entre 50 a 100°C. Como o próprio nome sugere, o eletrólito utilizado nesta tecnologia é uma membrana polimérica, geralmente Nafion® ou poliestireno-ácido sulfônico, que é permeável aos prótons quando embebida em água (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000). As membranas utilizadas na maioria das células hoje em operação são produzidas pela Dow Chemicals, pela DuPont e pela Ballard (SUSTERAS & ZENATTA, 2002).

As condições de operação da PEMFC devem ser controladas para evitar a desidratação da água contida no eletrólito. Por este motivo, a temperatura de operação é limitada à temperatura de saturação da água na pressão considerada. O catalisador utilizado para acelerar o processo eletroquímico é a platina. A baixa temperatura de operação torna o catalisador susceptível a contaminação pelo monóxido de carbono e outras impurezas, o que limita a alimentação a reagentes puros. Esta tecnologia pode funcionar com combustíveis alternativos, como o metanol, etanol, metano e propano, desde que estes sejam previamente convertidos em hidrogênio (VILAS, 2003). As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da PEMFC são apresentadas na Tabela 02.

TABELA 02. REAÇÕES DA CÉLULA DE MEMBRANA POLIMÉRICA.

Eletrodo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ânodo	$H_2 \rightleftharpoons H^+ + 2e^-$	-
Cátodo	$1/2O_2 + H_2 + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	-
Global	$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241,82

A célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) opera em uma faixa de temperatura compreendida entre 150 e 200°C. A temperatura ótima de operação é determinada com base na condutividade eletrolítica, que aumenta com a temperatura, e na vida útil da célula, que diminui com o aumento da mesma (SAMMES *et al.*, 2004). A maioria dos sistemas instalados opera a pressão atmosférica. Unidades que operam com pressões de 8,2 atm, como no caso da unidade de 11 MW construída pela *Tokyo Electric Power*, têm sido empregadas visando aumentar o potencial de operação da célula (LARMINIE & DICKS, 2003). O aumento na performance sobre sistemas pressurizados não ocorre apenas pelo aumento do potencial reversível, mas também pela redução das perdas de potencial, geralmente provocadas pelas polarizações de ativação e queda ôhmica (SAMMES *et al.*, 2004).

A PAFC é capaz de tolerar uma fração volumétrica de 1 a 2% de monóxido de carbono e alguns ppm de óxido sulfuroso. Esta tolerância permite uma flexibilidade na utilização de alguns combustíveis, como o hidrogênio oriundo do processo de reforma de hidrocarbonetos. Para temperaturas inferiores a 150°C a solução de ácido fosfórico torna-se um péssimo condutor iônico e o monóxido de carbono ataca mais agressivamente o catalisador de platina contido nos eletrodos. A utilização da platina como catalisador, um metal nobre e caro, a baixa eficiência e também o fato de ser pesada e de grandes dimensões são algumas das desvantagens desta tecnologia (LARMINIE & DICKS, 2003). As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da PAFC são as mesmas apresentadas na Tabela 02.

A célula a combustível alcalina (AFC) de eletrólito móvel pode operar em duas condições distintas de temperatura, dependendo da concentração da solução de hidróxido de potássio utilizada. Para concentrações mássicas em torno de 85% a temperatura de operação é de 250°C e para concentrações mássicas variando entre 35 e 50% a temperatura deve ser inferior a 120°C. A água e o calor gerados no processo eletroquímico são utilizados para diluir e aquecer o hidróxido de potássio, respectivamente, até que a condição ideal de circulação seja atingida. Uma outra variante desta tecnologia utiliza o eletrólito imóvel, na forma de pasta, que fica retido por forças capilares em uma matriz porosa de amianto.

Os catalisadores comumente utilizados na AFC são o níquel, prata, óxidos metálicos, metais nobres, etc. A grande desvantagem da utilização desta tecnologia deve-se ao fato do eletrólito não tolerar a presença de dióxido de carbono. Este constituinte reage com a solução de hidróxido de potássio formando carbonato de potássio, alterando as propriedades eletrolíticas. Concentrações de dióxido de carbono inferiores a 350 ppm podem ser consideradas (LARMINIE & DICKS, 2003). As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da AFC estão apresentadas na Tabela 03.

TABELA 03. REAÇÕES DA CÉLULA ALCALINA.

Eletrodo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ânodo	$H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$	-
Cátodo	$1/2O_2 + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$	-
Global	$H_2 + 1/2O_2 + H_2O$	-241,82

A célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) opera em uma faixa de temperatura que varia entre 600 e 700°C. A solução de carbonato fundida gera íons de carbonato (CO_3^{2-}) que fluem do cátodo para o ânodo,

tornando-se um condutor de ânions. O eletrólito é composto por sais de carbonatos de sódio, lítio e potássio, de forma combinada ou individual, que ficam retidos em uma matriz de aluminato de lítio.

Os catalisadores empregados no ânodo e no cátodo da MCFC são níquel e óxido de níquel, respectivamente. Devido à elevada temperatura, esta tecnologia não é contaminada pelo monóxido de carbono, porém os compostos sulfurosos ainda são problemáticos. Nesta tecnologia, a reação de reforma ocorre no eletrodo anódico, utilizando parte do calor e do vapor gerado pela reação eletroquímica. As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da MCFC estão apresentadas na Tabela 04.

TABELA 04. REAÇÕES DA CÉLULA DE CARBONATO FUNDIDO.

Eletrodo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ânodo	$\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	-
Cátodo	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$	-
Global	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	-291,98

A célula a combustível de óxidos sólidos (SOFC) opera a uma temperatura de 1000°C. Nesta temperatura, os íons de oxigênio são conduzidos pelo eletrólito do eletrodo catódico para o anódico. O eletrólito é composto por um material cerâmico de óxido de zircônio associado a um estabilizante de óxido de ítrio. Esta tecnologia dispensa a utilização de catalisadores, porém catalisadores de perovskitas são freqüentemente utilizados. Esta célula a combustível é a mais resistente a componentes sulfurosos (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000).

Na SOFC podem ser usados diferentes tipos de combustível, desde o hidrogênio puro até o metano ou o monóxido de carbono, com a reação de reforma ocorrendo no próprio eletrodo anódico. Os desafios desta tecnologia são voltados ao desenvolvimento de eletrólitos condutores a temperaturas mais

baixas, entre 600 e 800°C, e à fabricação de materiais de alta durabilidade, resistentes às elevadas temperaturas, por um custo competitivo. O calor produzido pelo processo eletroquímico pode ser utilizado em aplicações de co-geração ou para acionar turbina a vapor, produzindo energia elétrica adicional (SUSTERAS & ZENATTA, 2002). As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da SOFC, considerando o consumo de hidrogênio, estão apresentadas na Tabela 05.

TABELA 05. REAÇÕES DA CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO MEDIANTE O CONSUMO DE HIDROGÊNIO.

Eletrodo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ânodo	$H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^-$	-
Cátodo	$1/2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-}$	-
Global	$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241,82

Na Tabela 06 estão as reações da SOFC, considerando o consumo de monóxido de carbono.

TABELA 06. REAÇÕES DA CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO MEDIANTE O CONSUMO DE MONÓXIDO DE CARBONO.

Eletrodo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ânodo	$CO + O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + 2e^-$	-
Cátodo	$1/2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-}$	-
Global	$CO + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-291,98

A célula a combustível que faz uso direto do metanol (DMFC) é uma variação da PEMFC, sendo que o seu eletrólito é uma membrana polimérica. Neste equipamento, a produção de hidrogênio ocorre internamente no ânodo da célula.

Algumas das vantagens da utilização do metanol, quando comparado ao hidrogênio, são a maior densidade de potência e a facilidade de ser transportado

por ser um combustível líquido. A desvantagem da DMFC, quando comparada à PEMFC, é que a baixa temperatura de operação requer maior quantidade de catalisador para promover a conversão do metanol em hidrogênio e dióxido de carbono. Por este motivo, o custo da DMFC torna-se superior ao da PEMFC (LARMINIE & DICKS, 2003).

A DEFC utiliza variações das tecnologias PEMFC, MCFC e SOFC. Nas variações da MCFC e SOFC a reforma ocorre internamente, no ânodo da célula, devido às elevadas temperaturas. Quando utilizada a variação da tecnologia PEMFC faz-se necessário reforma prévia do etanol. Uma das desvantagens desta tecnologia é a quebra das ligações químicas covalentes entre carbonos, que requer maior energia e diminui a eficiência do processo.

A Tabela 07 traz, de forma resumida, as características das principais tecnologias de células a combustível, apresentando suas vantagens e desvantagens.

TABELA 07. CARACTERÍSTICAS DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

Tipo	Eletrólito (espécie transportada) [espessura]	Faixa de Temperatura (°C)	Catalisador	Reforma	Vantagens	Desvantagens
Membrana (PEMFC)	Nafion® (H ₃ O ⁺) [0,1 mm]	80 - 90	Pt no ânodo e no cátodo	Externa	<ul style="list-style-type: none"> • Altas densidade de potência e eficiência; • Operação flexível. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo da membrana e catalisador; • Contaminação da Pt por CO até 100 ppm;
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻) [2 mm]	60 a 250, em função da concentração de KOH	Ni ou Pt/Pd no ânodo e NiO ou Au/Pt no cátodo Função [KOH]	Externa	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência (83% teórica). 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensível a CO₂; • Gases ultra puros.
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺) [0,1 mm]	160 - 200	Pt no ânodo e no cátodo	Externa	<ul style="list-style-type: none"> • Maior desenvolvimento tecnológico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Controle da porosidade do eletrodo; • Ainda sensibilidade a CO (< 2 %); • Eficiência limitada pela corrosão.

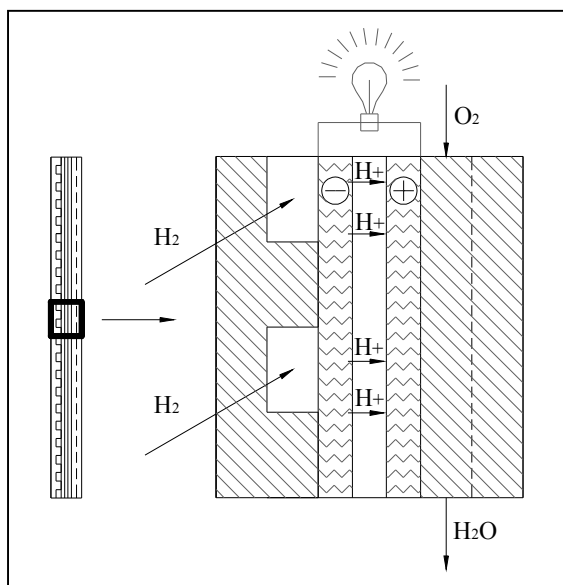
TABELA 07. CARACTERÍSTICAS DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CONTINUAÇÃO).

Tipo	Eletrólito (espécie transportada) [espessura]	Faixa de Temperatura (°C)	Catalisador	Reforma	Vantagens	Desvantagens
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos; (CO_3^{2-}); [0,5-1,0 mm]	650 - 700	Ni no ânodo e NiO no cátodo	Interna	<ul style="list-style-type: none"> • Tolerância a CO e CO_2; • Alta eficiência teórica (78%); • Eletrodos à base de Ni; • Reforma na célula. 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de materiais; • Necessidade da reciclagem de CO_2; • Interface trifásica de difícil controle; • Corrosão.
Cerâmicas (SOFC)	ZrO_2 (O^{2-}); [50 - 100 μm]	800 - 1000	Perovskites	Interna	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência cinética favorável; • Reforma na célula. 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de materiais, expansão térmica; • Necessidade de pré-reforma.

2.1.1 Células a combustível de ácido fosfórico.

A Figura 01 mostra a representação do processo eletroquímico de uma célula unitária de ácido fosfórico.

FIGURA 01. PROCESSO ELETROQUÍMICO.



As reações evidenciadas nos eletrodos anódico e catódico e a reação global da PAFC estão apresentadas na Tabela 08.

TABELA 08. REAÇÕES DA CÉLULA DE ÁCIDO FOSFÓRICO.

Eletrodo	Reação	$\Delta H_{298} \text{ (kJ/mol)}$
Ânodo	$H_2 \rightleftharpoons H^+ + 2e^-$	-
Cátodo	$1/2O_2 + H_2 + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	-
Global	$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241,82

A célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) é composta por dois eletrodos de difusão gasosa, um anódico (-) e outro catódico (+). No eletrodo anódico o hidrogênio é oxidado a H^+ e libera elétrons. Os íons de H^+ migram para o cátodo através do eletrólito enquanto os elétrons atravessam por um circuito elétrico externo. No eletrodo catódico o oxigênio do ar reage com os íons H^+ e os elétrons vindos do ânodo, formando vapor de água.

Os eletrodos da PAFC são formados por uma camada catalítica, onde o catalisador de platina é disperso, e outra difusora (OLIVEIRA NETO, 2004). Estes eletrodos são separados por um eletrólito de ácido fosfórico concentrado a 98%, que impede a mistura entre os gases reagentes e possibilita o transporte de prótons. Estes eletrodos têm a característica de serem bons condutores eletrônicos e permeáveis aos gases reagentes. A construção deste eletrodo tem como função maximizar a interface trifásica gás-líquido-sólido, garantir altas densidades de correntes e otimizar o tamanho dos poros para evitar que o eletrólito seja sugado por forças capilares ou expulso pela pressão dos gases reagentes (WENDT *et al.*, 2000).

Uma das desvantagens da PAFC é a utilização da platina como catalisador devido ao seu elevado custo. A prática tem demonstrado que o simples agregado de platina não é a melhor solução para obter eficiências elevadas (GONZALEZ, 2000). O tamanho da partícula de catalisador, a atividade catalítica e a orientação cristalográfica preferencial são fatores que devem ser considerados para que o aproveitamento da superfície ativa do catalisador seja máximo (SALGADO & GONZALEZ, 2003).

GENIÈS *et al.* (1998) investigaram o efeito do tamanho das partículas de platina sobre a atividade catalítica da reação de redução de oxigênio e concluíram que a atividade catalítica diminui com a redução do tamanho das partículas. Eles relacionaram a atividade catalítica a uma forte adsorção de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Porém, em um estudo similar, WATANABE *et al.* (1989) associaram a atividade catalítica à distância entre os cristais.

Em eletrólitos ácidos, as ligas de Pt-Cr, Pt-V, Pt-Ti e Pt-Al também são utilizadas para a redução de oxigênio. Os baixos sobrepotenciais, a boa estabilidade e o aumento da atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio, são algumas das vantagens encontradas na utilização das ligas. Vários autores atribuem a melhora da atividade catalítica das ligas, quando comparadas à platina pura, devido ao encurtamento da distância interatômica entre os átomos (TICIANELLI *et al.*, 2000).

O processo evolutivo da PAFC ocorreu através da redução da carga de platina contida nos eletrodos. Na década de 60, o catalisador de platina ficava retido nos poros do poli-tetra-fluor-etileno (PTFE) e o carregamento estava em torno de 9 mg de Pt/cm². Durante as duas últimas décadas, a platina passou a ser impregnada em um suporte de carbono grafitico de alta porosidade, que ocupou os poros do PTFE. Desta forma houve uma drástica redução na carga de platina, em torno de 0,10 mg de Pt/cm² no ânodo e 0,50 mg de Pt/cm² no cátodo, sem sacrificar a eficiência do processo.

O PTFE e as partículas de carbono formam uma estrutura íntegra que é suportada em um substrato de papel de carbono poroso. O papel de carbono, além de suporte, é o coletor de corrente elétrica. O papel de carbono usado na PAFC tem uma porosidade inicial de 90%, que é reduzida para 60% pela impregnação do PTFE (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000).

Segundo YANG (2000), a eficiência do processo eletroquímico é afetada pelo carregamento de poli-tetra-fluor-etileno (PTFE), pois o aumento da

concentração desta substância provoca uma redução na área de contato entre o eletrodo e o eletrólito, resultando em perdas de potencial. Em um outro estudo, YANG *et al.* (1990), constataram que o aumento da espessura do eletrodo também pode provocar perda de potencial para todas as densidades de correntes avaliadas. A corrosão e a sinterização das partículas de catalisador também podem provocar baixos desempenhos (OLIVEIRA NETO, 2004).

O eletrodo constituído de polietileno fluorado (FPE) – carbono também tem se mostrado eficiente para a aplicação em célula de ácido fosfórico. Segundo HARA *et al.* (1996), esta estrutura apresenta boa performance na redução do oxigênio, melhorando a utilização do catalisador, e a permeabilidade do gás obtida pelo FPE é comparável à estrutura convencional de poli-tetra-fluor-etileno (PTFE) – carbono. No quesito estabilidade e vida útil as duas estruturas mostraram-se similares.

Outros fatores que afetam a eficiência da PAFC são o consumo gradativo dos reagentes na direção do fluxo e a contradifusão provocada pela corrente de vapor de água, que dificulta a difusão do oxigênio até os sítios ativos do eletrodo (CHOUDHURY *et al.*, 2002). A influência do consumo gradativo dos reagentes sobre o potencial pôde ser verificada experimentalmente, por YANG *et al.* (1990), através de uma célula de ácido fosfórico que opera com densidade de corrente de 200 mA/cm^2 e carregamento de 50% de PTFE. Nesta célula, a redução de potencial obtida entre dois pontos distintos do eletrodo catódico, um próximo da alimentação e outro próximo da descarga, foi de aproximadamente 40 mV.

Segundo TICIANELLI & GONZALEZ (1998) o processo reativo evidenciado na interface eletrodo-eletrólito pode ser dividido em três etapas. A primeira é a aproximação dos íons do seio do eletrólito até a interface com o eletrodo. Uma vez na superfície, inicia-se a segunda etapa com o processo de transferência de carga, transformando o reagente em produto. Finalmente, ocorre

um processo migratório dos íons em direção ao eletrodo oposto para compensar a carga transferida. Cada uma destas etapas é caracterizada por uma barreira de potencial, conhecida como sobrepotencial, ao processo eletroquímico. A magnitude desta barreira depende das condições operacionais e estruturais do sistema. As polarizações evidenciadas em cada uma destas etapas são, respectivamente, de transporte de massa, de ativação e de queda ôhmica.

A polarização de transporte de massa ocorre quando a concentração do reagente é pequena ou a corrente elétrica é elevada. Desta forma, o fluxo iônico promove o esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo e, assim, a velocidade do processo passa a ser determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

A polarização de ativação é evidenciada quando a concentração dos reagentes é elevada e a corrente elétrica do sistema é baixa. Neste caso, a reação de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie química é limitada pela barreira de energia de ativação, o que torna esta etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

Quando a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga é pequena, a condutividade do eletrólito é baixa ou a corrente elétrica é muito elevada, pode haver dificuldade na manutenção da eletroneutralidade da solução. Isto provocando um retardo no processo eletroquímico global, que resulta em um afastamento entre o potencial medido e o de equilíbrio. Este fenômeno, conhecido como polarização por queda ôhmica, é governado pelas leis da condutância eletrolítica de Ohm (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

O processo reativo que ocorre na interface eletrodo-eletrólito é, na maioria das vezes, controlado pelas polarizações de ativação e de queda ôhmica. A polarização de transporte de massa pode ser evitada com o aumento da vazão dos reagentes. A potência de operação de uma célula a combustível aumenta com aumento da densidade de corrente. Quando a densidade de corrente limite é

atingida, pelas limitações do transporte de massa, ocorre uma drástica redução de potencial e conseqüente redução da potência de operação da unidade (SONG *et al.*, 2000).

Uma célula unitária de ácido fosfórico pode apresentar um potencial de 1 a 1,2 V em circuito aberto e de 0,5 a 0,7 V em circuito fechado. Estes valores são, sob o ponto de vista prático, muito baixos. Para garantir uma tensão suficientemente grande, estas células são associadas em série por intermédio de placas bipolares (WENDT *et al.*, 2000).

Uma placa bipolar serve para separar as células eletroquímicas unitárias que estão eletricamente conectadas no reator eletroquímico. A placa bipolar contém canais por onde se introduz o reagente para os poros do eletrodo. Existem três técnicas para a fabricação de placas bipolares que são conhecidas como técnicas de laminação, modulação e de adição de resina nos poros do prato de carbono grafítico. O critério para a seleção da técnica é baseado no custo de fabricação. A placa bipolar é o componente mais importante do reator eletroquímico (GHOUSE *et al.*, 1997).

As placas bipolares devem ser estáveis quimicamente tanto em atmosfera redutora quanto oxidante. Além disso, devem ser boas condutoras de eletricidade e resistir ao ataque químico do eletrólito (WENDT *et al.*, 2002).

2.1.2 Célula a combustível estacionária do modelo PC25C.

As células a combustível estacionárias são unidades estáticas, que geram energia elétrica para um determinado empreendimento ou para a rede de distribuição, partindo de um sistema de alimentação contínua de combustível. As unidades móveis são empregadas em veículos, ônibus e baterias, utilizando o combustível que está armazenado em cilindros.

Durante as últimas três décadas, a UTC Fuel Cells, antiga International

Fuel Cells IFC, desenvolveu a tecnologia de células a combustível estacionárias de ácido fosfórico, tendo produzido três gerações da PC25, unidade de 200 kW alimentada com gás natural reformado a hidrogênio. O avanço tecnológico adquirido neste período possibilitou a comercialização desta tecnologia. Até então, mais de 225 unidades estacionárias foram vendidas e mais de 400 estão encomendas (WENDT *et al.*, 2002). A UTC *Full Cells* é a empresa com desenvolvimento mais avançado nesta tecnologia. Outras companhias, como a *Toshiba* e a *Fuji Electric*, também obtiveram excelentes resultados na fabricação destas unidades (SAMMES *et al.*, 2004).

Exemplos práticos da utilização desta tecnologia podem ser observados em hospitais, condomínios residenciais, clínicas, hotéis, edifícios comerciais, escolas, terminais de aeroportos, estações de lixo e de tratamento de água, ônibus, etc.

ISHIZAWA *et al.* (2000) avaliaram um sistema que aproveita as energias elétrica e térmica da PC25C em cabines de telecomunicações. Enquanto a energia elétrica supre a demanda energética dos equipamentos eletrônicos, a energia térmica é utilizada para o condicionamento de ar das cabines através da refrigeração por absorção.

SAMMES *et al.* (2004) apresentam um sistema de geração de energia elétrica que consiste em um biodigestor anaeróbico acoplado a uma PC25C. O gás gerado no biodigestor, antes de alimentar a unidade PC25C, passa por um processo de tratamento que consiste na remoção dos compostos orgânicos condensáveis, por resfriamento, e sulfurados, por adsorção. No exemplo em questão, a energia elétrica gerada pela célula é utilizada para alimentar uma unidade de tratamento de água.

Em Curitiba existem duas unidades PC25C que estão em operação. Uma localizada no LACTEC, que fornece energia para a rede de distribuição que alimenta o instituto, e outra localizada no Centro de Processamento de Dados da

COPEL Geração. Nesta, a energia elétrica é utilizada para alimentar as cabines de transmissão enquanto a energia térmica dissipada pelo sistema de refrigeração aquece da água do refeitório. Uma terceira unidade PC25C, ainda em fase de instalação, alimentará o Hospital Erasto Gaertner. A energia térmica dissipada por esta unidade aquecerá a água que alimenta as utilidades do hospital.

KWAK *et al.* (2004) avaliaram a exergia e a termoeconomia de uma PC25C e concluíram que esta tecnologia poderá se tornar competitiva, tomando como referência uma turbina a gás de 1000 kW, quando o custo inicial do investimento for reduzido pela metade.

CAMPARIN *et al.* (2005) mostraram que o aproveitamento da potência elétrica do reator eletroquímico da unidade PC25C é função da sua potência elétrica nominal de operação. Neste estudo, o maior aproveitamento da energia elétrica gerada pelo reator eletroquímico foi de 87%, para uma potência elétrica nominal de 160 kW.

2.1.3 Produção de hidrogênio

Atualmente pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de se utilizar o gás natural como fonte de hidrogênio para uso em célula a combustível. Em geral, as tecnologias para a produção de hidrogênio são baseadas nos processos de reforma a vapor, a seco e autotérmica e na oxidação parcial (SANTOS, 2005).

A reforma a vapor de hidrocarbonetos é a principal via de obtenção de hidrogênio ou gás de síntese (XU & FROMENT, 1989). No reator de reforma a vapor de gás natural as reações químicas evidenciadas são numerosas, porém HEINZEL *et al.* (2002), SINGH & SARAF (1979) e JORGE (2000), em seus estudos, consideram apenas as reações de reforma e deslocamento de água, por serem capazes de representar suficientemente bem este processo com um número

reduzido de reações. Estas reações estão representadas na Tabela 09.

TABELA 09. REAÇÕES DA REFORMA A VAPOR DE GÁS NATURAL.

Reação	Estequiometria da reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
Reforma (I)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206,1
Shift (II)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,15

O processo catalítico da reforma a vapor possibilita reações muito rápidas que se aproximam da condição de equilíbrio termodinâmico. Portanto, o desempenho do reator e a qualidade dos produtos dependem quase que exclusivamente da temperatura e pressão de reação e da relação vapor/carbono (YAMAMOTO, 1990).

A maior dificuldade encontrada na produção de gás de síntese via reforma a vapor, consiste na obtenção de catalisadores que sejam seletivos para o hidrogênio e o monóxido de carbono e sejam resistentes à deposição de carbono. Os catalisadores utilizados industrialmente são a base de Ni suportado em Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Estes catalisadores são freqüentemente modificados com a adição de promotores, tais como Mg e Ca, visando aumentar a estabilidade e a seletividade (LISBOA *et al.*, 2003). O uso de metais nobres, como Pt, Pd, Rh, e Ru, tem sido investigado por melhorar ainda mais a atividade e seletividade do CO e do H_2 (SANTOS, 2005).

Uma outra forma de evitar a deposição excessiva de carbono sobre a superfície dos catalisadores é através da alimentação com excesso de vapor. Nas indústrias a proporção da corrente de alimentação adotada é de um átomo de metano para três átomos de água, sendo que a relação estequiométrica é de um para um. Além de evitar a formação de coque, o excesso de vapor de água desloca o equilíbrio termodinâmico na direção da formação dos produtos, aumentando a conversão do processo (SANTOS, 2005).

A reação de reforma é altamente endotérmica, como mostra a Tabela

09. Por isso, parte do combustível deve ser queimada para suprir a demanda de energia térmica do processo. A combustão pode ser externa, no caso dos reatores de reforma a vapor e a seco, ou interna, no caso dos reatores oxidação preferencial e autotérmico.

O reator autotérmico é alimentado com o oxigênio atmosférico, gás natural e vapor de água. As reações de combustão, de reforma a vapor e de deslocamento de água se processam simultaneamente dentro do meio catalítico, dispensando a utilização de uma câmara de combustão (HOANG & CHAN, 2004). As características do reator de reforma autotérmica, quando comparado à reforma a vapor, são a baixa formação de hidrogênio e a rápida resposta ao aquecimento durante uma mudança de carga (HEINZEL *et al.*, 2002). O reator autotérmica do metano tem sido analisado através de modelos termodinâmicos e cinéticos visando encontrar melhores condições de operação para a máxima produção de hidrogênio, necessárias nas aplicações em células a combustível (SANTOS, 2005).

Na Reforma a Seco utiliza-se o dióxido de carbono no lugar do vapor de água. Esta tecnologia, ao contrário do que possa aparentar, não resolve o problema da emissão de dióxido de carbono porque o subproduto formado é o monóxido de carbono (JORGE, 2000).

A obtenção de hidrogênio via oxidação parcial, por apresentar baixa relação de átomos de hidrogênio para átomos de carbono, é mais indicada para a produção de metanol (SANTOS, 2005). A composição do gás de síntese gerado no processo de oxidação parcial é desfavorável para a aplicação em células a combustível.

Quando hidrocarbonetos são usados como fonte de hidrogênio para aplicação em células a combustível de baixa temperatura, a remoção de monóxido de carbono é um assunto crítico (CHOI & STENGER, 2003). A fração de monóxido de carbono contida no gás de síntese deve ser removida para evitar

o envenenamento dos eletrodos do reator eletroquímico (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000).

As tecnologias utilizadas para promover a conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono são baseadas nos processos de deslocamento de água e de oxidação preferencial.

O reator de deslocamento de água é preenchido por um catalisador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃, semelhante ao utilizado para a síntese de metanol. Como o gás de síntese possui H₂/CO/CO₂ na sua composição, a síntese de metanol pode ocorrer simultaneamente dentro de reator de deslocamento. A formação do metanol pode ser evitada através de uma corrente com excesso de vapor, que bloqueia os sítios ativos do catalisador, evitando a adsorção do hidrogênio responsável pela formação do metanol (FIGUEIREDO *et al.*, 2003).

Em processos industriais, para obter conversões viáveis do ponto de vista econômico, a reação de deslocamento de água é conduzida em duas etapas. A primeira etapa ocorre em uma faixa temperatura que varia entre 350 e 420°C e é conhecida como reação de deslocamento de água de alta temperatura. A segunda etapa ocorre em temperaturas mais baixas, próximas a 200°C, e é conhecida como reação de deslocamento de baixa temperatura (ARAÚJO *et al.*, 2002). No caso da unidade PC25C, o reator de deslocamento de água de baixa temperatura reduz o teor volumétrico de monóxido de carbono para índices inferiores a 2%, suficientes para garantir a preservação do eletrodo da célula de ácido fosfórico (HIRSCHENHOFER & STAUFFER, 2000).

Uma outra classe de reator utilizada para promover a redução do nível de CO baseia-se em um processo reativo conhecido como oxidação preferencial. Neste reator, o oxigênio atmosférico é alimentado junto com o gás de síntese vindo do reformador. O hidrogênio e o monóxido de carbono, contidos no gás de síntese, são oxidados simultaneamente ao entrarem em contato com o catalisador.

A formulação do catalisador comumente utilizada no reator de

oxidação preferencial é a platina ou outros metais nobres suportados em alumina, operando a uma temperatura de 200°C (CHOI & STENGER, 2004). Nas células a combustível de membranas poliméricas (PEMFC) este reator é utilizado após o reator de deslocamento para garantir grandes conversões, pois a tolerância da PEMFC ao monóxido de carbono é da ordem de 100 ppm (LARMINIE & DICKS, 2003).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O Capítulo 3 está dividido em duas seções. A primeira seção apresenta uma breve descrição de todos os equipamentos envolvidos no estudo dos balanços de massa e energia da unidade PC25C. A segunda seção apresenta a metodologia empregada na obtenção dos dados experimentais e a introdução aos balanços de massa e de energia.

3.1 MATERIAIS

A célula a combustível estacionária de ácido fosfórico do modelo PC25C possui uma cabine metálica que protege os equipamentos integrantes da unidade das intempéries e de outros agentes externos. Esta cabine é toda revestida por isolantes eletromagnético e térmico. A unidade apresenta uma dimensão de 5,5 m de comprimento por 3,0 m de largura por 3,0 m de altura e uma massa de 17.230,0 kg. A Figura 02 mostra a vista externa da unidade PC25C instalada no Instituto de Pesquisa para o Desenvolvimento – LACTEC.

FIGURA 02- CÉLULA A COMBUSTÍVEL ESTACIONÁRIA DO MODELO PC25C.



A unidade PC25C é composta basicamente pelas unidades de produção de hidrogênio, de geração de energia elétrica, de tratamento de água e pelos sistemas de produção de vapor e de refrigeração.

A unidade de produção de hidrogênio existe para evitar a sua armazenagem, que requer materiais resistentes às condições críticas de temperatura, pressão e corrosão (LARMINIE & DICKS, 2003). Os reatores de hidrodessulfurização, de reforma a vapor e de deslocamento de água são os equipamentos desta unidade.

A geração de energia elétrica ocorre no reator eletroquímico de ácido fosfórico através da reação de oxirredução envolvendo o hidrogênio, contido no gás de síntese, e o oxigênio atmosférico. A energia elétrica gerada neste processo passa por um inversor de corrente, que transforma a corrente contínua (CC), característica do processo eletroquímico, em corrente alternada (CA). Na sequência, as especificações de tensão e frequência devem ser atendidas para que a energia elétrica produzida pela célula a combustível tenha aplicação prática (WENDT *et al.*, 2002).

O sistema de produção de vapor é composto por um tanque separador, que centraliza as correntes que recuperam o calor de algumas operações do processo. O vapor gerado neste sistema é encaminhado para a unidade de produção de hidrogênio.

O calor excedente da unidade PC25C é removido pelo sistema de refrigeração, que tem como fluido refrigerante uma mistura de água e propileno glicol. A entalpia adquirida pelo fluido refrigerante é destinada à co-geração ou descartada para a atmosfera, através do auxílio de ventiladores.

O sistema operacional da unidade PC25C é formado por dispositivos de acionamento e controle que ajustam automaticamente os parâmetros de operação para atender a uma determinada condição de potência elétrica nominal. Com este sistema a estabilidade de carga é obtida em alguns segundos, porém e a

estabilidade térmica pode levar horas. O sistema operacional indica a presença de perturbações e falhas através de um alarme de alerta e, em alguns casos emergenciais, desliga automaticamente a unidade PC25C. O acionamento da unidade PC25C, conhecido como *start-up*, também é controlado por este sistema (WENDT *et al.*, 2002).

A unidade PC25C tem três modos distintos de operação, o *grid connected*, o *grid independent* e o *idle*. No modo *grid connected* a unidade opera em paralelo com a concessionária, podendo ser aplicada para diminuir o consumo de energia determinada uma dada instalação. No modo *grid independent*, sua operação se dá de forma independente da rede de distribuição, alimentando um conjunto de cargas definidas a critério do consumidor. O modo *idle* é o modo de espera, onde toda potência elétrica gerada é utilizada para o próprio consumo da unidade, visando manter o aquecimento do sistema (PAULILLO *et al.*, 2004).

A disposição dos principais equipamentos dentro da cabine metálica pode ser observada através das Figuras 03 e 04, que mostram as vistas dianteira e traseira da unidade PC25C, respectivamente.

FIGURA 03. EQUIPAMENTOS LOCALIZADOS NA DIANTEIRA DA CABINE.

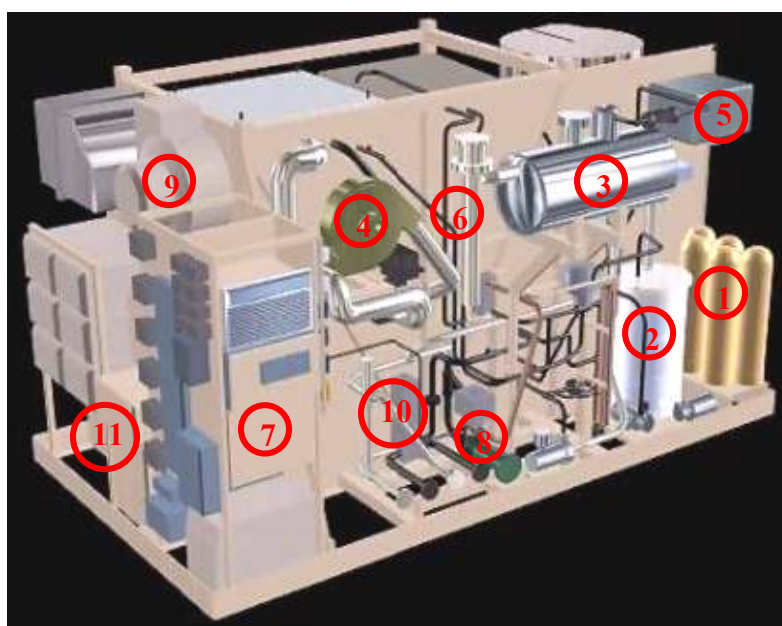
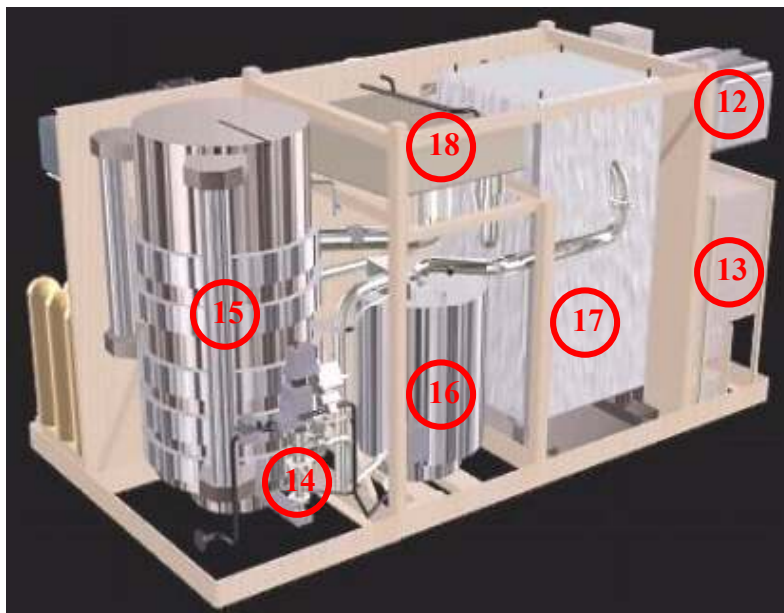


FIGURA 04. EQUIPAMENTOS LOCALIZADOS NA TRASEIRA DA CABINE.



Os equipamentos enumerados nas Figuras 03 e 04 estão descritos na Tabela 10.

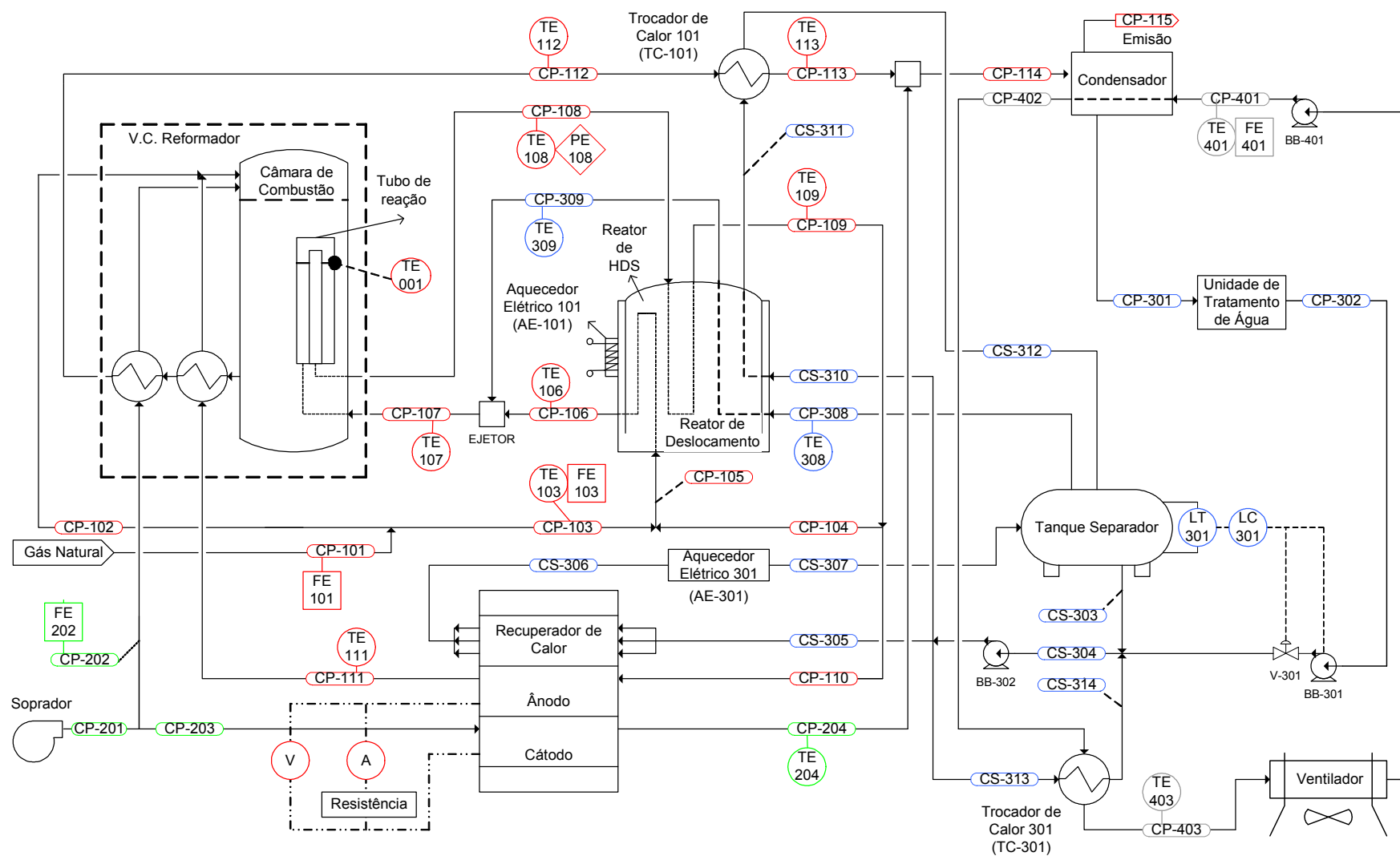
TABELA 10. EQUIPAMENTOS DA UNIDADE PC25C.

Número	Equipamento
1	Cilindros de resinas e carvão ativo
2	Tanque de estocagem de água
3	Tanque separador
4	Soprador
5	Tanque de estocagem de fluido refrigerante
6	Aquecedor elétrico
7	Distribuição de energia e controladores
8	Bomba do sistema de refrigeração
9	Ventilador do compartimento elétrico
10	Trocador de calor
11	Transformadores
12	Filtro de ar
13	Condicionador de corrente elétrica
14	Ejetor de gás natural
15	Reator de reforma
16	Reatores de deslocamento e de hidrodesulfurização
17	Reator eletroquímico - <i>stack</i>
18	Condensador

Os equipamentos relevantes para o estudo serão discutidos com maiores detalhes na sequência. A Figura 05 mostra o fluxograma da unidade e a

localização da instrumentação utilizada para a obtenção dos dados experimentais. Neste fluxograma, as correntes principais (CP) são aquelas que tiveram as suas propriedades, a exemplo da temperatura, vazão e composição, determinadas experimental ou teoricamente pelo modelo matemático. As correntes secundárias (CS) não tiveram as suas propriedades determinadas. As correntes que contêm combustível e gases de síntese na sua composição possuem numeração iniciadas por 1, conforme o modelo CP-1xx. As correntes com numeração iniciadas por 2, 3 e 4 contêm ar atmosférico, água na forma líquida ou vaporizada e fluido refrigerante, respectivamente, nas suas composições. A Figura 05 servirá de referência para identificar a localização das correntes, dos sensores e dos equipamentos envolvidos no estudo dos balanços de massa e de energia da unidade.

FIGURA 05. FLUXOGRAMA DA UNIDADE PC25C.



3.1.1 Reator de hidrodessulfurização

A produção de hidrogênio inicia-se com a reação de hidrodessulfurização, pois o catalisador empregado no processo de reforma a vapor, em geral à base de níquel, é envenenado pelo enxofre contido no gás natural na forma de H_2S , mercaptanas, tiofenos, etc (YAMAMOTO, 1990).

O reator de hidrodessulfurização (HDS) da unidade PC25C ocupa uma seção do reator de deslocamento, que se encontra isolada fisicamente. O mecanismo de reação de HDS está baseado na quebra da ligação C-S e na posterior reação entre o enxofre liberado e o hidrogênio, tendo como produto ácido sulfídrico (LARMINIE & DICKS, 2003). O gás natural e o hidrogênio alimentam o reator de hidrodessulfurização pelas correntes CP-103 e CP-104, respectivamente.

Este reator comporta $0,28\text{ m}^3$ de catalisador. A composição mássica do catalisador utilizado para promover a quebra da ligação C-S é de 99,92% de alumina, 0,0566% de óxido de zinco e 0,023% de óxido de paládio. O ácido sulfídrico é capturado por um adsorvente que tem uma composição mássica de 90 – 95% de óxido de zinco e 5 – 10% aluminato de cálcio. A autonomia do catalisador e do adsorvente é de 40000 horas (SERVICE MANUAL, v. 1).

O aquecedor elétrico AE-101, indicado na Figura 05, está acoplado à parede do reator de hidrodessulfurização para promover o aquecimento do meio reacional, favorecendo o processo reativo de HDS. A potência térmica fornecida por este aquecedor é de 2,32 kW (SERVICE MANUAL, v. 2). O gás natural, depois de ser submetido a esta operação, é encaminhado ao ejetor.

3.1.2 Ejetor de gás natural

No ejetor, o gás natural, vindo do reator de HDS pela corrente CP-106, mistura-se com a corrente de vapor CP-309 para alimentar o Reator de Reforma.

O ejedor é constituído por um bocal convergente-divergente por onde passa o vapor de água. No ponto de maior estrangulamento do bocal, conhecido como garganta do ejedor, o gás natural é injetado, pois a pressão da corrente de vapor de água torna-se menor do que a pressão da corrente de gás. (SMITH *et al.*, 2000). A Figura 06 mostra o esquema do ejedor.

FIGURA 06. EJEDOR DE GÁS NATURAL.



Este ejedor possui uma agulha que restringe a seção transversal da garganta. Quando a agulha está totalmente aberta não ocorre redução na área da seção transversal da garganta. À medida que a agulha é fechada a área da seção transversal da garganta diminui, provocando um aumento da velocidade da corrente de vapor e uma conseqüente redução da pressão. Esta redução da pressão do vapor de água faz com que aumente a vazão de combustível injetada. O posicionamento desta agulha é regulado para garantir que a vazão de gás natural injetada seja adequada para cada potência elétrica nominal estipulada.

O balanço de energia do ejedor não foi avaliado neste estudo, pois os seus princípios termodinâmicos não são triviais e fogem dos objetivos deste trabalho.

3.1.3 Reator de reforma a vapor

O reator de reforma utilizado para a produção de hidrogênio é composto por dezenove tubos de reação que recebem a mistura reacional vinda do ejetor. A demanda energética deste processo reativo é suprida pelo fluxo de calor oriundo de uma câmara de combustão. A disposição destes tubos de reação dentro da câmara de combustão pode ser observada na imagem apresentada na Figura 07. Esta imagem foi obtida pelo *Industrial Videoimagescope IV6C6 da Olympus*. O Videoimagescope possui um sonda de fibra ótica capaz de capturar imagens em locais de difícil acesso, utilizando uma Unidade de Controle do modelo IV-6A da *Olympus*, um Sistema de Aquisição de Imagens do DSM-2 da *Olympus* e um Monitor do modelo PVM-8040 da Sony.

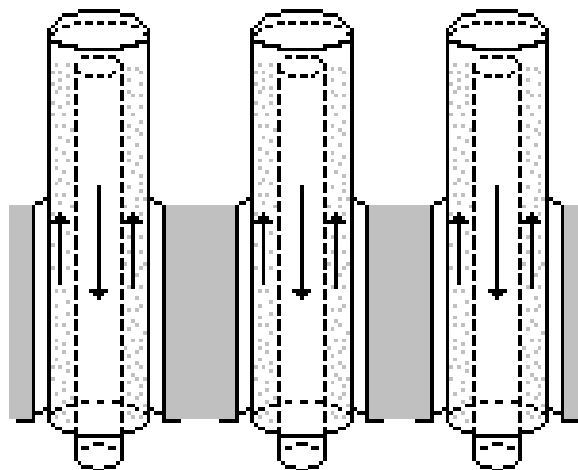
FIGURA 07. DISPOSIÇÃO DOS TUBOS DE REAÇÃO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO.



A câmara de combustão tem forma cilíndrica com 1 m de diâmetro por 2 m de altura. Externamente, esta câmara é toda revestida por uma camada de lã de vidro com espessura de 7 cm. Cada tubo é constituído por dois cilindros concêntricos conforme a Figura 08. Os cilindros interno e externo possuem

diâmetros de 7 e 14 cm, respectivamente, e a altura do leito catalítico é de aproximadamente 1,3 m.

FIGURA 08. TUBOS DE REAÇÃO DO REATOR DE REFORMA.



Os reagentes, gás natural e vapor d'água contidos na corrente CP-107, entram no tubo de reação pela seção anelar em um fluxo ascendente, iniciando o processo reativo junto ao catalisador de níquel suportado em alumina. O catalisador utilizado neste reator possui uma composição mássica de 55 – 75% de óxido de alumínio e 25 – 45% de óxido de níquel. Cada tubo de reação comporta $1,5E-2 \text{ m}^3$ (15 l) de catalisador. A autonomia do catalisador especificada pelo fabricante é de 40.000 horas (SERVICE MANUAL, v. 1). Ao atingir o cume do tubo, os gases são direcionados ao tubo central por onde saem em contracorrente com a alimentação.

O gás oriundo do ânodo do reator eletroquímico pela corrente CP-111, por conter componentes combustíveis, tais como hidrogênio, metano e monóxido de carbono, alimenta a câmara de combustão. A reação de combustão ocorre no topo da câmara, em 24 queimadores uniformemente distribuídos, com a presença do oxigênio contido no ar atmosférico, que é alimentado pela corrente CP-202. O gás queimado passa por canais que ficam rentes às paredes dos tubos de reação para promover uma transferência de calor mais eficiente. Antes de ser liberado

para atmosfera, o gás queimado, que deixa a câmara de combustão pela corrente CP-112, é utilizado para pré aquecer o material combustível e comburente que alimenta a câmara de combustão. O espaço entre os tubos de reação é preenchido por um material isolante para evitar que o calor seja dissipado para fora do meio reacional.

3.1.4 Reator de deslocamento de água

O gás que deixa os tubos de reação do reator de reforma alimenta o reator de deslocamento de água pela corrente CP-108.

O reator de deslocamento possui forma cilíndrica com 0,7 m de diâmetro por 1,3 m de altura e comporta 0,28 m³ de catalisador. A composição mássica do catalisador utilizado é de 40 – 50% de óxido de zinco, 35 – 45% de óxido de cobre, 8 - 15% de óxido de alumínio e 1 – 5% de carbono. A autonomia do catalisador especificada pelo fabricante é de 40.000 horas (SERVICE MANUAL, v. 1).

No interior do leito catalítico do reator de deslocamento existe um sistema de recuperação de calor que recupera a energia liberada pela reação de deslocamento de água, que é exotérmica. O calor recuperado neste reator é utilizado para superaquecer o vapor que alimenta a unidade de produção de hidrogênio e para a produção de vapor.

3.1.5 Reator eletroquímico

O ânodo do reator eletroquímico é alimentado pelo hidrogênio contido na corrente CP-110 enquanto o cátodo é alimentado pelo oxigênio atmosférico através da corrente CP-203.

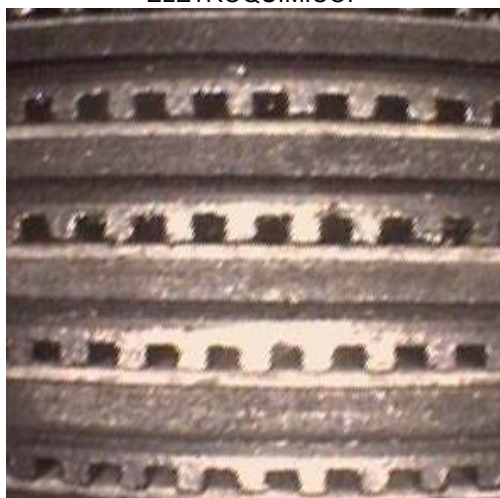
A unidade de geração de energia é composta por 280 células unitárias de ácido fosfórico. Estas células são subdivididas em 35 grupos de 8 células unitárias, sendo que cada grupo possui um sistema de refrigeração próprio

(SERVICE MANUAL, v. 2). O calor gerado no reator eletroquímico é removido pela passagem da corrente de água CP-305 do sistema de produção de vapor.

As células do reator eletroquímico são associadas em série por intermédio de placas bipolares a fim de garantir uma tensão suficientemente grande, que varia entre 165 a 195 V para uma faixa de corrente elétrica compreendida entre 400 a 1400 A, respectivamente. Desta forma, sua capacidade de fornecimento de energia elétrica está dentro de uma faixa de potência nominal entre zero e 200 kW.

A Figura 09 mostra a seção frontal de quatro células eletroquímicas na saída do cátodo. Esta imagem foi obtida pelo *Videoimagescope* IV6C6 da *Olympus*, com o mesmo sistema de aquisição descrito anteriormente.

FIGURA 09. SEÇÃO FRONTAL DO EMPILHAMENTO DE QUATRO CÉLULAS DO REATOR ELETROQUÍMICO.



Através da Figura 09 é possível visualizar os canais que direcionam o fluxo dos reagentes para o eletrodo.

3.1.6 Tanque separador

O tanque separador é um Cilindro horizontal de 0,42 m de diâmetro por 1,3 m de comprimento, onde se processa a separação entre as fases vapor e

líquido saturado. O líquido saturado contido no tanque separador fica em contínua circulação pelo sistema de produção de vapor, sendo aquecido e vaporizando-se parcialmente. O vapor produzido é encaminhado à unidade de produção de hidrogênio pela corrente CP-308. A reposição de água do tanque separador é feita pela corrente CP-302, vinda da unidade de tratamento de água.

3.1.7 Condensador

No condensador ocorre a condensação parcial do vapor de água contido no gás de exaustão, que é alimentado pela corrente CP-114. O objetivo desta operação é de promover a recuperação de calor para a co-geração de energia. O refrigerante utilizado para promover a condensação parcial do vapor é composto por uma mistura que apresenta uma relação volumétrica de 40% de propileno glicol e 60% de água, que entra no condensador pela corrente CP-401 (SERVICE MANUAL, v. 2).

3.1.8 Aquecedore elétrico AE-301

O aquecedor elétrico AE-301, localizado entre as correntes CS-306 e CS-307, é composto por quatro resistências elétricas de operação intermitente, que têm a finalidade de suprir a demanda térmica necessária à produção de vapor. A potência térmica dissipada por cada resistência é de 7,77 kW, 14,44 kW, 21,67 kW e 21,44 kW, respectivamente (SERVICE MANUAL, v. 2).

3.1.9 Unidade de tratamento de água

A água condensada que deixa o condensador pela corrente CP301, antes de ser reaproveitada para a produção de vapor, passa por uma unidade de tratamento. Esta unidade é composta por um tanque de estocagem de água, por três cilindros de resinas aniônicas e catiônicas e por um de carvão ativo.

3.1.10 Trocadores de calor

No trocador de calor TC-101 ocorre o resfriamento da corrente CP-112, vinda da câmara de combustão, através do aquecimento da corrente de água CS-311, que fica em circulação contínua pelo sistema de produção de vapor.

A troca térmica entre as correntes de água CS-113, vinda do tanque separador, e de fluido refrigerante CP-402 ocorre no trocador de calor TC-301. Esta etapa é necessária para evitar a vaporização parcial da água dentro dos equipamentos associados ao sistema de produção de vapor, garantindo a integridade dos mesmos. A vaporização parcial da água só ocorre na entrada do tanque separador através de uma válvula redutora de pressão.

3.1.11 Ventiladores

O sistema de refrigeração da unidade PC25C é composto por três ventiladores, que liberam o calor contido na corrente de fluido refrigerante CP-403 para o ar atmosférico. Estes equipamentos promovem a circulação forçada do ar sobre uma superfície aletada por onde passa o fluido refrigerante. A potência elétrica consumida pelos ventiladores é de 7,2 kW (SERVICE MANUAL, v. 2). A Figura 10 mostra o arranjo dos ventiladores.

FIGURA 10. SISTEMA DE VENTILACÃO.



3.1.12 Instrumentação

Por convenção o código dos instrumentos leva o número da corrente onde eles estão instalados, com exceção dos medidores de corrente elétrica (A) e de voltagem (V). Neste estudo foram utilizados três sistemas de aquisição de dados (SAD). A utilização de cada sistema está descrita abaixo:

SAD I - Faz a obtenção dos dados dos instrumentos originais da unidade PC25C, utilizados para fins de controle.

SAD II – Faz a aquisição dos dados da instrumentação instalada no sistema de refrigeração na unidade. Estes instrumentos foram instalados em um estudo anterior realizado pelo LACTEC, que tinha como objetivo determinar a potência térmica dissipada pela unidade PC25C. A vazão de gás natural que alimenta a unidade pela corrente CP-101 também é obtida por este sistema de aquisição.

SAD III – Faz a aquisição dos dados dos termopares do tipo J. Estes termopares foram instalados para a elaboração do presente trabalho, visando à determinação do balanço de energia da unidade PC25C. Os pontos escolhidos para a introdução destes sensores estão descritos abaixo:

CP-107 ⇔ corrente de alimentação do reator de reforma;

CP-108 ⇔ corrente de alimentação do reator de deslocamento;

CP-111 ⇔ corrente de gás que deixa o ânodo do reator eletroquímico;

CP-112 ⇔ corrente de gás que deixa a câmara de combustão;

CP-113 ⇔ corrente de gás que deixa o trocador de calor TC-101;

CP-204 ⇔ corrente de gás que deixa o cátodo do reator eletroquímico.

Na Tabela 11 estão listados todos os sensores utilizados e suas

características mais importantes, tais como tipo, material, faixa de operação e erro. O sistema de aquisição de dados (SAD) de cada sensor também está indicado nesta tabela.

TABELA 11. CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES UTILIZADOS NO LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.

Instrumento	Sensor	Tipo	Material	Faixa	Erro	SAD
A	Corrente	-	-	-	-	I
FE-101	Fluxo	Placa de orifício	Aço inoxidável	0,0 - 70,0 Nm ³ /h	± 0,1 Nm ³ /h	II
FE-103	Fluxo	Placa de orifício	Aço inoxidável	0,0 - 70,0 Nm ³ /h	± 0,1 Nm ³ /h	I
FE-202	Fluxo	Placa de orifício	Aço inoxidável	0,0 - 300,0 kg/h	± 5 kg/h	I
FE-401	Fluxo	Placa de orifício	Aço inoxidável	2000 - 10000 kg/h	± 50 kg/h	II
PE-108	Pressão	Bourdon	Aço inoxidável	1,0 - 3,0 bar	± 0,05 bar	Visual
TE-001	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-103	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-106	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-107	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-108	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-109	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-111	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-112	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-204	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-302	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-308	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	I
TE-309	Temperatura	J	Ferro-constantan	-210 - 780 °C	± 0,5 °C	III
TE-401	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	II
TE-403	Temperatura	K	Cromel-alumel	-270 - 1372 °C	± 0,5 °C	II
V	Voltagem	-	-	-	-	I

O SAD I é integrante do sistema operacional da unidade PC25C. No SAD I os dados são ajustados pelos seus respectivos fatores de correção e enviados para o Painel de Controle Principal (PCP).

No SAD II a aquisição dos dados é feita através de um sistema coletor de dados, que acumula as informações um banco de dados. Este sistema é composto por um microcomputador, por um módulo transdutor da Spirax Sarco e por um software desenvolvido pela Marrari, denominado Coletor.

O SAD III, utilizado para a obtenção dos dados dos termopares do tipo J, é composto por um microcomputador e por um módulo transdutor, do modelo Spider 8.0 de 600Hz da Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM), que contém

quatro canais para tomada de temperatura. Cada canal trabalha com um conversor anológico/digital independente que permite medir taxas de 1/s a 9600/s. A leitura dos dados é feita pelo software Catman desenvolvido pela HBM, específico para os módulos transdutores desenvolvidos pela empresa.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Levantamento dos dados experimentais.

A metodologia empregada na obtenção dos dados do SAD I e do SAD III está descrita abaixo:

- a) Inicialmente foi fixada uma potência nominal qualquer;
- b) Durante a alteração de potência foi feito o acompanhamento dos perfis das temperaturas de várias correntes para verificar quando o sistema atinge o regime estacionário;
- c) Após o sistema entrar em regime estacionário, iniciou-se a aquisição dos dados de vazão, temperatura, pressão, corrente e voltagem;
- d) A coleta dos dados foi em triplicata, com intervalos de aproximadamente 5 minutos entre uma aquisição e outra;
- e) Foi feito o acompanhamento do nível do tanque separador pelo indicador presente no PCP, visando a determinação da vazão de vapor que alimenta o reator de reforma;
- f) Em seguida alterou-se a potência nominal de operação de forma aleatória, em intervalos múltiplos de 20 kW, e foram repetidos os passos anteriores até completar toda a faixa de potência nominal compreendida entre zero e 200kW. A aleatoriedade na mudança da potência elétrica nominal foi adotada para evitar a histerese.

Esta metodologia não pôde ser empregada para a aquisição dos dados do sistema de refrigeração, devido à característica intermitente do funcionamento dos ventiladores. A obtenção dos dados experimentais do SAD II foi baseada em uma média de amostragem de 24 horas. Neste sistema os dados foram salvos automaticamente a cada 5 minutos e armazenados em um banco de dados. Ao concluir o período de 24 horas, a potência nominal foi variada de forma similar à apresentada no item \underline{f} da metodologia empregada na obtenção dos dados do SAD I e do SAD III.

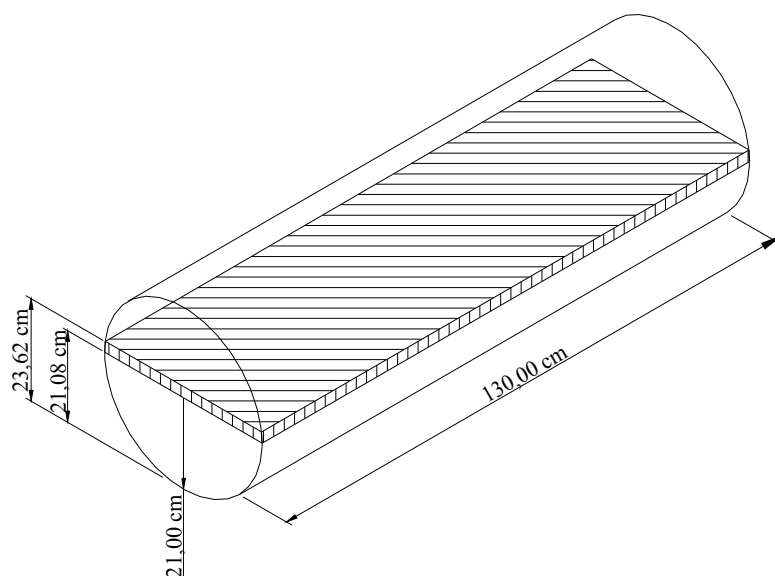
3.2.2 Determinação da vazão de vapor que alimenta o reator de reforma.

O controlador LC-301 que atua no tanque separador é do tipo *on off*. Quando o nível do tanque, indicado no PCP, chega ao limite inferior de 21,1 cm (8,3 in), o controlador LC-301 envia um sinal que aciona a bomba BB-301 e abre a válvula solenóide VS-301. Assim permanece até que o nível do tanque atinja o seu limite superior de 23,6 cm (9,3 in), quando cessa o sinal de controlador e a passagem de água é interrompida. O controlador LC-301, a válvula solenóide VS-301 e a bomba BB-301 estão indicados na Figura 05.

No intervalo de tempo entre o fechamento e a abertura da válvula solenóide não ocorre a reposição de água no tanque separador. Neste intervalo de tempo, a massa de vapor gerada é equivalente à massa de líquido saturado que foi consumida. A massa de líquido consumida pode ser determinada através do conhecimento da variação do volume de líquido e da densidade do líquido saturado na condição de operação do tanque.

Na Figura 11 está o desenho isométrico do tanque separador horizontal, na escala 1:10 cm, que mostra a variação do volume de líquido saturado sofrida durante o intervalo de tempo entre o fechamento e a abertura da válvula solenóide VS-301.

FIGURA 11. DESENHO ISOMÉTRICO DO TANQUE SEPARADOR.



Os passos para a determinação da vazão de vapor através do acompanhamento do nível do tanque separador são os seguintes:

- Determinar as dimensões do tanque separador;
- Determinar a temperatura e a pressão do tanque separador em cada condição de potência nominal, para o cálculo das condições de saturação;
- Determinar o intervalo de tempo entre o fechamento e a abertura da válvula solenóide VS-301, que corresponde a uma redução de uma polegada no nível, por três vezes e calcular o valor médio do intervalo.
- Calcular a variação do volume de líquido saturado dentro do tanque separador de formato cilíndrico, disposto na horizontal. A determinação do volume deste tanque é obtida pela multiplicação entre a área da seção circular que sofreu a variação e o comprimento do tanque. A área da seção circular é obtida pela integral da função de um círculo definida pelos níveis superior e inferior do tanque. A equação que define a variação de volume de líquido saturado é a seguinte:

$$\begin{aligned}
V_T = & L_T \cdot (H_{Inf} - R_T) \cdot \sqrt{2 \cdot H_{Inf} \cdot R_T - H_{Inf}^2} + \\
& - L_T \cdot (H_{Sup} - R_T) \cdot \sqrt{2 \cdot H_{Sup} \cdot R_T - H_{Sup}^2} + \\
& + L_T \cdot R_T^2 \cdot \left[\arcsen\left(\frac{H_{Inf} - R_T}{R_T}\right) - \arcsen\left(\frac{H_{Sup} - R_T}{R_T}\right) \right]
\end{aligned} \tag{01}$$

- e) Determinar o volume específico do líquido saturado nas condições de operação do tanque;
- f) Calcular a massa de líquido saturado correspondente à variação de volume;
- g) Conhecendo a massa e o tempo de atuação da válvula, determinar a vazão de vapor de água que sai do tanque separador.

3.2.3 Introdução ao balanço de massa.

A equação global do balanço de massa em base molar escrita para um sistema aberto na presença de reação química, aplicada para um volume de controle qualquer, é dada pela seguinte relação:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{VC} = \sum_X \dot{m}_X + \sum_E \sum_R \left(\nu_R^E \cdot \dot{X}_R \right) \tag{02}$$

onde:

m	Massa em base molar [mol];
\dot{m}_X	Vazão molar da corrente X [mol/h];
\dot{X}_R	Grau de avanço da reação R [mol/h];
ν_R^E	Coeficiente estequiométrico da espécie química E na reação R.

Considerando que as operações da unidade PC25C estão sendo realizadas em regime estacionário, obtém-se:

$$\sum_X \dot{m}_X + \sum_E \sum_R \left(\nu_R^E \cdot \dot{X}_R \right) = 0 \quad (03)$$

Para uma única espécie química E, a Equação 03 assume a seguinte forma:

$$\sum_X \dot{m}_X^E + \sum_R \left(\nu_R^E \cdot \dot{X}_R \right) = 0 \quad (04)$$

onde:

\dot{m}_X^E Vazão molar da espécie química E na corrente X [mol/h].

As Equações 03 e 04 são utilizadas para calcular os balanços de massa global e por componente, respectivamente, dos seguintes volumes de controle contidos na unidade: reator de reforma a vapor, reator de deslocamento de água, reator eletroquímico e câmara de combustão do reformador.

Para as operações estacionárias que ocorrem na ausência de reações químicas, a Equação 02 assume a forma:

$$\sum_X \dot{m}_X = 0 \quad (05)$$

Para uma única espécie química, a Equação 05 torna-se:

$$\sum_X \dot{m}_X^E = 0 \quad (06)$$

As Equações 05 e 06 são utilizadas para calcular os balanços de massa global e por componente, respectivamente, dos seguintes volumes de controle: ejetor, divisão e mistura de correntes, trocadores de calor, condensador, ciclo de refrigeração, tanque separador, etc.

3.2.4 Introdução ao balanço de energia.

A equação geral do balanço de energia aplicada a um volume de controle qualquer é dada pela seguinte relação:

$$\frac{d}{dt} \left[m.U + M \left(\frac{v^2}{2} + g.h \right) \right]_{VC} = \sum_X \left[\dot{m}_X . H + \dot{M}_X \left(\frac{v^2}{2} + g.h \right) \right]_{VC} + \dot{Q} + \dot{W} + \dot{X}_R . \Delta H_R \quad (07)$$

onde:

g	Aceleração da gravidade [m/s ²];
h	Elevação [m];
H	Entalpia [J/mol];
ΔH_R	Entalpia de reação [J/mol];
m	Massa em base molar [mol];
\dot{m}_X	Vazão molar da corrente X [mol/h];
M	Massa [kg];
\dot{M}_X	Vazão mássica da corrente X [kg/h];
\dot{Q}	Potência térmica que atravessa o volume de controle [J/h];
U	Energia interna [J/mol];
\dot{W}	Potência elétrica exercida ou realizada sobre o sistema [J/h];
\dot{X}_R	Grau de avanço da reação R [mol/h];
v	Velocidade [m/s].

Considerando que as operações da unidade PC25C operam em regime estacionário e que a energia cinética e a energia potencial gravitacional são desprezíveis em relação à entalpia, obtém-se:

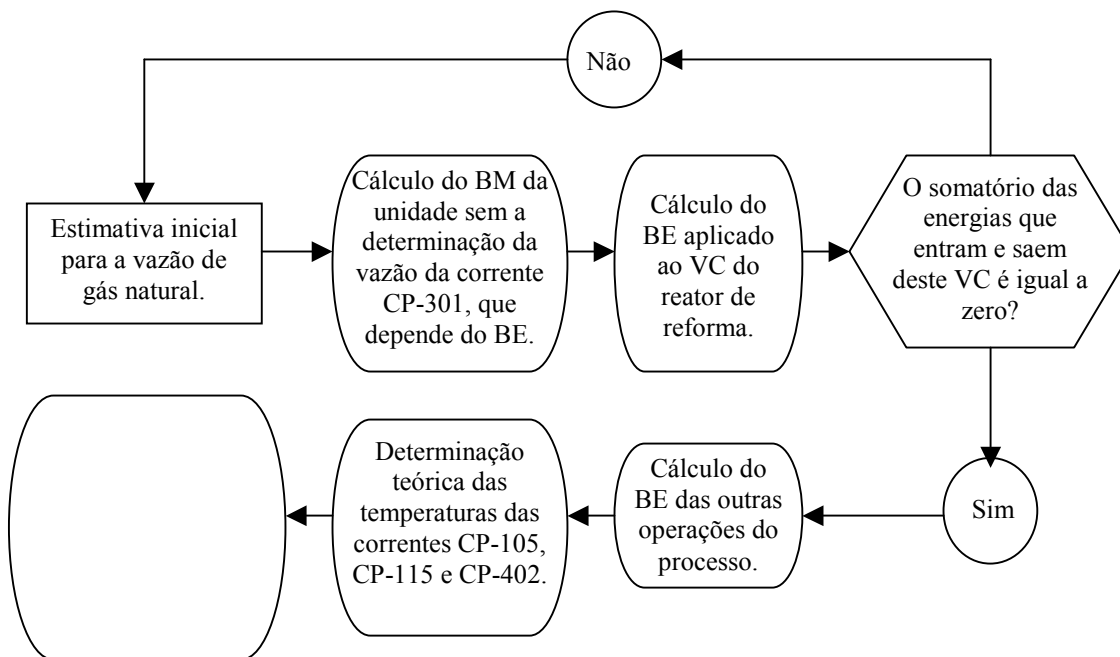
$$\sum_X \left(\dot{m}_X . H \right)_{VC} + \dot{Q} + \dot{W} + \dot{X}_R . \Delta H_R = 0 \quad (08)$$

CAPÍTULO 4

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática utilizada neste trabalho foi desenvolvida no programa Fortran. O modelo calcula a vazão teórica do gás natural que alimenta a unidade PC25C, considerando que o metano é o único constituinte do gás. Os balanços de massa e de energia das operações envolvidas no processo e as temperaturas das correntes principais CP-105, CP-115 e CP-402, que não foram determinadas durante a aquisição dos dados experimentais, também são determinados pelo modelo. Na Tabela 12 está o fluxograma explicativo da seqüência de cálculo do modelo.

TABELA 12. SEQÜÊNCIA DE CÁLCULO DO MODELO MATEMÁTICO.



Inicialmente, o modelo matemático calcula o balanço de massa da unidade partindo de uma estimativa inicial para a vazão de combustível, considerando que os reatores de reforma e de deslocamento operam nos limites

termodinâmicos. A única corrente da unidade que não tem a sua vazão definida nesta etapa é a CP-301, que corresponde à vazão de vapor condensada no condensador.

Tendo as vazões e as composições das correntes, determinadas através do balanço de massa, inicia-se o cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle do reator de reforma. Se a estimativa inicial da vazão de gás natural não atender o balanço de energia aplicado ao volume de controle do reator de reforma, inicia-se um processo iterativo até que a integração energética deste volume seja atingida.

Com a vazão teórica de gás natural determinada pelo processo iterativo, iniciam-se os cálculos dos balanços de energia das outras operações da unidade PC25C e das temperaturas das correntes CP-105, CP-115 e CP-402. Através do balanço de energia aplicado ao volume de controle do condensador é possível determinar a vazão da corrente CP-301. Desta forma, as vazões, as composições, as temperaturas e as entalpias de todas as correntes principais da unidade são determinadas. O modelo não prevê as características das correntes secundárias, que estão indicadas na Figura 05.

As considerações gerais adotadas para o cálculo dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C são as seguintes:

- O modelo considera que o gás natural é constituído apenas pelo metano;
- A unidade opera em estado estacionário;
- Os processos são adiabáticos;
- Os aquecedores elétricos AE-101 e AE-301 são ideais, ou seja, as potências térmicas fornecidas são iguais as potências elétricas consumidas pelos mesmos;
- Os reatores de reforma a vapor e de deslocamento de água operam nas condições de equilíbrio termodinâmico. Esta hipótese é adotada quando relações de equilíbrio são utilizadas pra determinar a composição da

mistura gasosa;

- As reações do processo de hidrodessulfurização não foram consideradas nos cálculos dos balanços devido o baixo teor de enxofre contido no gás natural;
- Na câmara de combustão ocorre a combustão total do metano, do monóxido de carbono e do hidrogênio;
- A mistura gasosa se comporta como gás ideal nas condições de operação da unidade;
- A razão de reciclo da corrente CP-109, que determina a vazão da corrente CP-104, é de 10%. Este valor foi escolhido por ser capaz de atender a integração energética do volume de controle do reator de hidrodessulfurização, para todas as faixas de potência analisadas;
- A vazão de ar que alimenta o reator eletroquímico foi obtida com base no excesso de oxigênio. Segundo WENDT *et al.* (2000) e HIRSCHENHOFER & STAUFFER (2000), o excesso adotado é de 50%;
- A composição do fluido refrigerante é a mesma determinada pelo manual de manutenção da unidade;
- As capacidades caloríficas das substâncias são obtidas do banco de dados do livro *The Properties of Gases & Liquids* (REID *et al.*, 1986);
- A temperatura de referência utilizada no cálculo do balanço de energia é de 298,15 K.

4.1 BALANÇO DE MASSA DA UNIDADE PC25C.

Na modelagem matemática foi considerado que o metano é o único constituinte do gás natural. A vazão de gás natural sofre uma divisão assim que alimenta a unidade PC25C pela corrente CP-101. Uma parte do gás é encaminhada à corrente CP-102, que alimenta a câmara de combustão do reator de reforma, enquanto a outra é encaminhada para a produção de hidrogênio

através da corrente CP-103. O balanço de massa aplicado no ponto de divisão da corrente CP-101 é dado pela seguinte relação:

$$\dot{m}_{101} = \dot{m}_{102} + \dot{m}_{103} \quad (09)$$

A vazão molar do gás que alimenta o reator de hidrodessulfurização pela corrente CP-105, é dada pela soma entre a vazão molar de gás natural da corrente CP-103, obtida pelo sensor FE-103, e a vazão molar da corrente de reciclo CP-104, que é rica em hidrogênio. As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente de gás que alimenta o reator de hidrodessulfurização estão demonstradas a baixo:

$$\dot{m}_{105}^{CH_4} = \dot{m}_{103}^{CH_4} + \dot{m}_{104}^{CH_4} \quad (10)$$

$$\dot{m}_{105}^{CO_2} = \dot{m}_{104}^{CO_2} \quad (11)$$

$$\dot{m}_{105}^{CO} = \dot{m}_{104}^{CO} \quad (12)$$

$$\dot{m}_{105}^{H_2} = \dot{m}_{104}^{H_2} \quad (13)$$

$$\dot{m}_{105}^{H_2O} = \dot{m}_{104}^{H_2O} \quad (14)$$

$$\dot{m}_{105} = \dot{m}_{103} + \dot{m}_{104} \quad (15)$$

Como o teor de enxofre contido no gás natural é muito pequeno, a reação de hidrodessulfurização é desconsiderada para fins de balanço. Desta forma, as vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente de saída do reator de hidrodessulfurização CP-106 são dadas pelas equações descritas a baixo:

$$\dot{m}_{106}^{CH_4} = \dot{m}_{105}^{CH_4} \quad (16)$$

$$\dot{m}_{106}^{CO_2} = \dot{m}_{105}^{CO_2} \quad (17)$$

$$\dot{m}_{106}^{CO} = \dot{m}_{105}^{CO} \quad (18)$$

$$\dot{m}_{106}^{H_2} = \dot{m}_{105}^{H_2} \quad (19)$$

$$\dot{m}_{106}^{H_2O} = \dot{m}_{105}^{H_2O} \quad (20)$$

$$\dot{m}_{106} = \dot{m}_{105} \quad (21)$$

O gás natural ao deixar o reator de hidrodessulfurização pela corrente CP-106 é misturado na corrente de vapor de água CP-309 dentro do ejetor, antes de alimentar o reator de reforma pela corrente CP-107. As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente CP-107, que alimenta o reator de reforma, estão descritas a baixo:

$$\dot{m}_{107}^{CH_4} = \dot{m}_{106}^{CH_4} \quad (22)$$

$$\dot{m}_{107}^{CO_2} = \dot{m}_{106}^{CO_2} \quad (23)$$

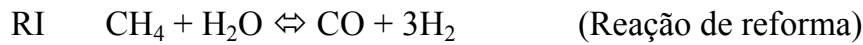
$$\dot{m}_{107}^{CO} = \dot{m}_{106}^{CO} \quad (24)$$

$$\dot{m}_{107}^{H_2} = \dot{m}_{106}^{H_2} \quad (25)$$

$$\dot{m}_{107}^{H_2O} = \dot{m}_{106}^{H_2O} + \dot{m}_{309}^{H_2O} \quad (26)$$

$$\dot{m}_{107} = \dot{m}_{106} + \dot{m}_{309}^{H_2O} \quad (27)$$

Para determinar a composição da corrente de saída do reator de reforma CP-108 foi adotado o modelo de equilíbrio resultante de um balanço macroscópico do processo. As reações utilizadas para representar o processo de reforma são as seguintes:



Para as reações do processo de reforma as constantes de equilíbrio são definidas, respectivamente, por:

$$k_{RI} = \frac{y_{108}^{CO} \cdot (y_{108}^{H_2})^3 \cdot P_{108}^2}{y_{108}^{CH_4} \cdot y_{108}^{H_2O}} \quad (28)$$

$$k_{RII} = \frac{y_{108}^{CO_2} \cdot y_{108}^{H_2}}{y_{108}^{CO} \cdot y_{108}^{H_2O}} \quad (29)$$

onde:

k_{RI} Constante de equilíbrio de reação I [atm^2];

k_{RII} Constante de equilíbrio de reação II;

y_{108}^E Fração molar da espécie química E na corrente CP-108;

P_{108} Pressão da corrente CP-108.

As expressões para o cálculo das constantes de equilíbrio são as seguintes:

$$k_{RI} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{RI}}{R * T_{001}}\right) \quad (30)$$

$$k_{RII} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{RII}}{R \cdot T_{001}}\right) \quad (31)$$

onde:

ΔG_R Energia livre de Gibbs de reação [J/mol];

R Constante universal dos gases [J/mol.K];

T_{001} Temperatura do gás no cume do tubo de reação do reator de reforma [K].

A energia livre de Gibbs das reações RI e RII podem ser determinadas através das seguintes relações termodinâmicas:

$$\Delta G_{RI} = \Delta H_{RI} - T_{001} \cdot \Delta S_{RI} \quad (32)$$

$$\Delta G_{RII} = \Delta H_{RII} - T_{001} \cdot \Delta S_{RII} \quad (33)$$

A entalpia e a entropia de qualquer reação química são determinadas a partir das equações descritas abaixo:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{T_0} + \int_{T_0}^{T_{001}} C_{p_R} \cdot dT \quad (34)$$

$$\Delta S_R = \Delta S_R^{T_0} + \int_{T_0}^{T_{001}} \frac{C_{p_R}}{T} \cdot dT \quad (35)$$

sendo que

$$C_{p_R} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (36)$$

$$A = \sum_E \nu_R^E \cdot A^E \quad (37)$$

$$B = \sum_E \nu_R^E \cdot B^E \quad (38)$$

$$C = \sum_E \nu_R^E \cdot C^E \quad (39)$$

$$D = \sum_E \nu_R^E \cdot D^E \quad (40)$$

onde:

ΔH_R	Entalpia de reação [J/mol];
$\Delta H_R^{T_0}$	Entalpia padrão de reação [J/mol];
Cp_R	Capacidade calorífica de reação [J/mol.K];
ΔS_R	Entropia de reação [J/mol.K];
$\Delta S_R^{T_0}$	Entropia padrão de reação [J/mol.K];
ν_R^E	Coefficiente de espécie química E da reação R.

As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente gasosa CP-108, que deixa o reator de reforma, podem ser obtidas em função dos graus de avanço das reações RI e RII da seguinte forma:

$$\dot{m}_{108}^{CH_4} = \dot{m}_{107}^{CH_4} - \dot{X}_{RI} \quad (41)$$

$$\dot{m}_{108}^{CO_2} = \dot{m}_{107}^{CO_2} + \dot{X}_{RII} \quad (42)$$

$$\dot{m}_{108}^{CO} = \dot{m}_{107}^{CO} + \dot{X}_{RI} - \dot{X}_{RII} \quad (43)$$

$$\dot{m}_{108}^{H_2} = \dot{m}_{107}^{H_2} + 3 \cdot \dot{X}_{RI} + \dot{X}_{RII} \quad (44)$$

$$\dot{m}_{108}^{H_2O} = \dot{m}_{107}^{H_2O} - \dot{X}_{RI} - \dot{X}_{RII} \quad (45)$$

$$\dot{m}_{108} = \dot{m}_{107} + 2 \cdot \dot{X}_{RI} \quad (46)$$

As frações molares que serão substituídas nas Equações 28 e 29 são

calculadas por:

$$y_{108}^E = \frac{\dot{m}_{108}^E}{\dot{m}_{108}} \quad (47)$$

O modelo de equilíbrio recai em um sistema de duas equações algébricas que têm como incógnitas os graus de avanço das reações RI e RII. Para solucionar o sistema de equações algébricas é utilizado o método de Newton-Raphson Multivariável (RICE et al., 1995).

O gás sintetizado no reator de reforma é encaminhado para o reator de deslocamento de água. Para determinar a composição da corrente CP-109, que representa a saída do reator de deslocamento, foi utilizado o mesmo modelo de equilíbrio adotado no reator de reforma, porém considerando apenas a reação RII. A constante de equilíbrio, neste caso, pode ser definida como:

$$k_{RII} = \frac{y_{109}^{CO_2} \cdot y_{109}^{H_2}}{y_{109}^{CO} \cdot y_{109}^{H_2O}} \quad (48)$$

A expressão para o cálculo da constante de equilíbrio é seguinte:

$$k_{RII} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{RII}}{R * T_{109}}\right) \quad (49)$$

Todas as considerações feitas no modelo de equilíbrio do reator de reforma são válidas para o reator de deslocamento. As vazões molares de cada componente e a vazão total da corrente gasosa CP-109, que deixa o reator de deslocamento, podem ser obtidas em função do grau de avanço da reação RII da seguinte forma:

$$\dot{m}_{109}^{CH_4} = \dot{m}_{108}^{CH_4} \quad (50)$$

$$\dot{m}_{109}^{CO_2} = \dot{m}_{108}^{CO_2} + \dot{X}_{RII} \quad (51)$$

$$\dot{m}_{109}^{CO} = \dot{m}_{108}^{CO} - \dot{X}_{RII} \quad (52)$$

$$\dot{m}_{109}^{H_2} = \dot{m}_{108}^{H_2} + \dot{X}_{RII} \quad (53)$$

$$\dot{m}_{109}^{H_2O} = \dot{m}_{108}^{H_2O} - \dot{X}_{RII} \quad (54)$$

$$\dot{m}_{109} = \dot{m}_{108} \quad (55)$$

As frações molares que serão substituídas na equação 48 são calculadas por:

$$y_{109}^E = \frac{\dot{m}_{109}^E}{\dot{m}_{109}} \quad (56)$$

O modelo recai na solução de uma equação algébrica que tem como incógnita o grau de avanço da reação RII.

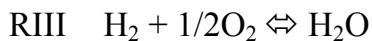
O gás que deixa o reator de deslocamento pela corrente CP-109 é dividido em duas correntes. A corrente CP-104, que alimenta o reator de HDS, e a corrente CP-110, que alimenta o ânodo do reator eletroquímico. A vazão da corrente CP-104 é determinada através de uma razão de reciclo 10%. As vazões destas correntes são dadas pelas seguintes relações:

$$\dot{m}_{104} = 0,1 \cdot \dot{m}_{109} \quad (58)$$

$$\dot{m}_{110} = 0,9 \cdot \dot{m}_{109} \quad (59)$$

O gás contido na corrente CP-110 é encaminhado para o ânodo da célula a combustível, onde sofre um processo reativo no qual o hidrogênio é

oxidado e consumido. A reação global que rege o processo eletroquímico é a seguinte:



O grau de avanço da reação RIII, que determina o consumo de hidrogênio, pode ser determinado através da corrente elétrica do reator eletroquímico da seguinte forma:

$$\dot{X}_{\text{RIII}} = \frac{I}{n.F} \quad (60)$$

onde:

I Corrente elétrica gerada pelo reator eletroquímico;

n Número de mols de elétrons transferidos [mol];

F Constante de Faraday [C/mol].

As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente gasosa CP-111, que deixa o ânodo do reator eletroquímico, podem ser obtidas em função do grau de avanço da reação RIII da seguinte forma:

$$\dot{m}_{111}^{CH_4} = \dot{m}_{110}^{CH_4} \quad (61)$$

$$\dot{m}_{111}^{CO_2} = \dot{m}_{110}^{CO_2} \quad (62)$$

$$\dot{m}_{111}^{CO} = \dot{m}_{110}^{CO} \quad (63)$$

$$\dot{m}_{111}^{H_2} = \dot{m}_{110}^{H_2} - \dot{X}_{\text{RIII}} \quad (64)$$

$$\dot{m}_{111}^{H_2O} = \dot{m}_{110}^{H_2O} \quad (65)$$

$$\dot{m}_{111} = \dot{m}_{110} - \dot{X}_{RIII} \quad (66)$$

O gás que deixa o ânodo do reator eletroquímico pela corrente CP-111, por ser combustível, é direcionado à câmara de combustão do reator de reforma, visando manter o aquecimento da mesma. A demanda térmica deste reator requer uma quantidade de energia adicional que é suprida pela corrente CP-102, que representa uma parcela do gás natural alimentado na unidade PC25C. A vazão da corrente CP-102 é determinada pela Equação 09.

A vazão molar de oxigênio atmosférico que alimenta o cátodo das células eletroquímicas é determinada com base no excesso do mesmo. Segundo WENDT *et al.* (2000), LARMINIE & DICKS (2003) e HIRSCHENHOFER & STAUFFER (2000), o excesso de oxigênio freqüentemente utilizado na PAFC é de 50%. Com base nesta informação as vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente de ar CP-203, que alimenta o cátodo do reator eletroquímico, são dadas por:

$$\dot{m}_{203}^{O_2} = \frac{0,5 \cdot \dot{X}_{RIII}}{50,0\%} \quad (67)$$

$$\dot{m}_{203}^{N_2} = (0,79 / 0,21) \cdot \dot{X}_{RIII} \quad (68)$$

$$\dot{m}_{203} = (1 / 0,21) \cdot \dot{X}_{RIII} \quad (69)$$

As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente gasosa CP-204, que deixa o cátodo do reator eletroquímico, podem ser obtidas em função do grau de avanço da reação RIII da seguinte forma:

$$\dot{m}_{204}^{O_2} = \dot{m}_{203}^{O_2} - 0,5 \cdot \dot{X}_{RIII} \quad (70)$$

$$\dot{m}_{204}^{N_2} = \dot{m}_{203}^{N_2} \quad (71)$$

$$\dot{m}_{204}^{H_2O} = \dot{X}_{RIII} \quad (72)$$

$$\dot{m}_{204} = \dot{m}_{203} + 0,5 \cdot \dot{X}_{RIII} \quad (73)$$

A corrente que deixa o cátodo do reator eletroquímico CP-204 é encaminhada o condensador.

A vazão molar da corrente de ar CP-202, que alimenta a câmara de combustão, é determinada pelo sensor FE-202. Como a vazão desta corrente é conhecida, as vazões dos componentes podem ser determinadas da seguinte maneira:

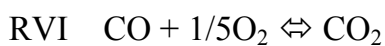
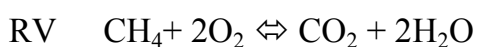
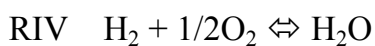
$$\dot{m}_{202}^{O_2} = 0,21 \cdot \dot{m}_{202} \quad (74)$$

$$\dot{m}_{202}^{N_2} = 0,79 \cdot \dot{m}_{202} \quad (75)$$

A vazão molar da corrente de ar CP-201, que alimenta a unidade PC25C, é dada pela seguinte relação:

$$\dot{m}_{201} = \dot{m}_{202} + \dot{m}_{203} \quad (76)$$

As reações que ocorrem na câmara de combustão do reator de reforma, considerando que o metano é o único constituinte do gás natural, são as seguintes:



As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente de gás que deixa a câmara de combustão CP-102 são obtidas em função dos graus de avanço das reações RIV, RV e RVI, conforme as equações descritas abaixo:

$$\dot{m}_{112}^{CH_4} = \dot{m}_{111}^{CH_4} + \dot{m}_{102}^{CH_4} - \dot{X}_{RV} \quad (77)$$

$$\dot{m}_{112}^{CO_2} = \dot{m}_{111}^{CO_2} + \dot{X}_{RV} + \dot{X}_{RVI} \quad (78)$$

$$\dot{m}_{112}^{CO} = \dot{m}_{111}^{CO} - \dot{X}_{RVI} \quad (79)$$

$$\dot{m}_{112}^{H_2} = \dot{m}_{111}^{H_2} - \dot{X}_{RIV} \quad (80)$$

$$\dot{m}_{112}^{H_2O} = \dot{m}_{111}^{H_2O} + 2 \cdot \dot{X}_{RV} + \dot{X}_{RIV} \quad (81)$$

$$\dot{m}_{112}^{O_2} = \dot{m}_{202}^{O_2} - 0,5 \cdot \dot{X}_{RIV} - 2 \cdot \dot{X}_{RV} - 0,5 \cdot \dot{X}_{RVI} \quad (82)$$

$$\dot{m}_{112}^{N_2} = \dot{m}_{202}^{N_2} \quad (83)$$

$$\dot{m}_{112} = \dot{m}_{202} + \dot{m}_{111} - 0,5 \cdot \dot{X}_{RIV} - 0,5 \cdot \dot{X}_{RVI} \quad (84)$$

Considerando a combustão total do hidrogênio, do metano e do monóxido de carbono na câmara do reator de reforma, obtêm-se:

$$\dot{m}_{112}^{CO_2} = \dot{m}_{111}^{CO_2} + \dot{m}_{111}^{CH_4} + \dot{m}_{111}^{CO} \quad (85)$$

$$\dot{m}_{112}^{H_2O} = \dot{m}_{111}^{H_2O} + 2 \cdot \dot{m}_{111}^{CH_4} + \dot{m}_{111}^{H_2} \quad (86)$$

$$\dot{m}_{112}^{O_2} = \dot{m}_{202}^{O_2} - 0,5 \cdot \dot{m}_{111}^{H_2} - 2 \cdot \dot{m}_{111}^{CH_4} - 0,5 \cdot \dot{m}_{111}^{CO} \quad (87)$$

$$\dot{m}_{112}^{N_2} = \dot{m}_{202}^{N_2} \quad (88)$$

$$\dot{m}_{112} = \dot{m}_{202} + \dot{m}_{111} - 0,5 \cdot \dot{m}_{111}^{H_2} - 0,5 \cdot \dot{m}_{111}^{CO} \quad (89)$$

A corrente de gás que sai da câmara de combustão CP-112 é encaminhada para o trocador de calor TC101. A composição e a vazão da corrente CP-113, que deixa o trocador de calor TC101, se mantêm igual à da corrente CP112. Desta forma, obtêm-se:

$$\dot{m}_{113}^{CO_2} = \dot{m}_{112}^{CO_2} \quad (90)$$

$$\dot{m}_{113}^{H_2O} = \dot{m}_{112}^{H_2O} \quad (91)$$

$$\dot{m}_{113}^{O_2} = \dot{m}_{112}^{O_2} \quad (92)$$

$$\dot{m}_{113}^{N_2} = \dot{m}_{112}^{N_2} \quad (93)$$

$$\dot{m}_{113} = \dot{m}_{112} \quad (94)$$

A corrente CP-113, vinda do trocador de calor TC-101, mistura-se com a corrente CP-204, oriunda do cátodo do reator eletroquímico, antes de alimentar o condensador pela corrente CP-114. As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente gasosa CP-114 são dadas por:

$$\dot{m}_{114}^{CO_2} = \dot{m}_{113}^{CO_2} \quad (95)$$

$$\dot{m}_{114}^{H_2O} = \dot{m}_{113}^{H_2O} + \dot{m}_{204}^{H_2O} \quad (96)$$

$$\dot{m}_{114}^{O_2} = \dot{m}_{113}^{O_2} + \dot{m}_{204}^{O_2} \quad (97)$$

$$\dot{m}_{114}^{N_2} = \dot{m}_{113}^{N_2} + \dot{m}_{204}^{N_2} \quad (98)$$

$$\dot{m}_{114} = \dot{m}_{113} + \dot{m}_{204} \quad (99)$$

No condensador parte do vapor de água contido na corrente CP-114 é condensada pela troca térmica com o fluido refrigerante da corrente CP-401. A fração condensada de vapor de água, que determina a vazão da corrente CP-301, será determinada pelo balanço de energia apresentado na sequência. Nesta etapa, a vazão molar da corrente CP-301 é determinada em função da fração condensada de vapor, conforme demonstrado a seguir:

$$\dot{m}_{301} = x_C \cdot \dot{m}_{114} \quad (100)$$

A água condensada, que deixa o condensador pela corrente CP-301, é tratada e encaminhada para a geração do vapor pela corrente CP-302.

As vazões molares dos componentes e a vazão total da corrente gasosa CP-115, que é emitida para a atmosfera, estão demonstradas a seguir:

$$\dot{m}_{115}^{CO_2} = \dot{m}_{114}^{CO_2} \quad (101)$$

$$\dot{m}_{115}^{H_2O} = (1 - x_C) \cdot \dot{m}_{114}^{H_2O} \quad (102)$$

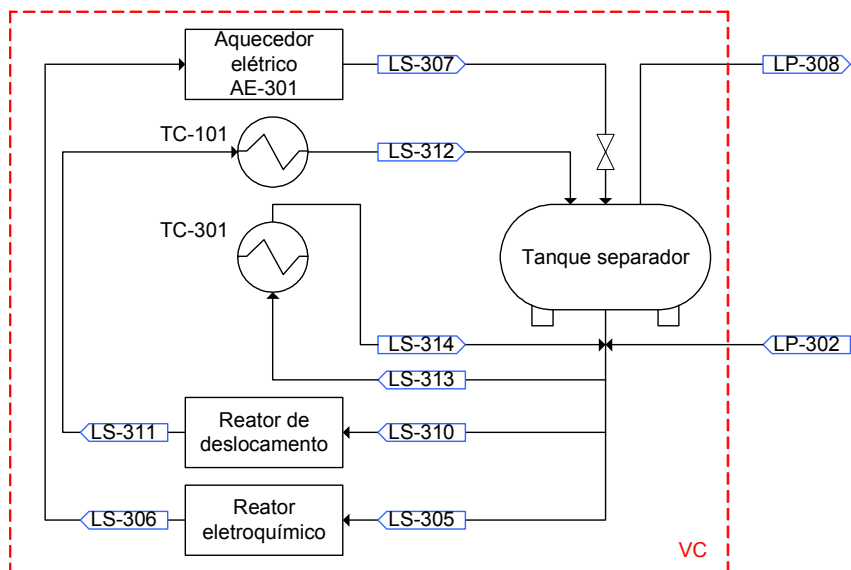
$$\dot{m}_{115}^{O_2} = \dot{m}_{114}^{O_2} \quad (103)$$

$$\dot{m}_{115}^{N_2} = \dot{m}_{114}^{N_2} \quad (104)$$

$$\dot{m}_{115} = \dot{m}_{114} - x_C \cdot \dot{m}_{114} \quad (105)$$

Para determinar a quantidade de água utilizada para a geração de vapor é necessário realizar o balanço de massa no volume de controle do sistema de geração de vapor esquematizado na Figura 12.

FIGURA 12. SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR.



Através da Figura 12 é possível observar que a vazão molar da corrente de água CP-302, que alimenta o tanque separador, é igual à vazão molar da corrente de vapor CP-308, obtida pelo acompanhamento do nível do tanque separador. Desta forma, obtêm-se:

$$\dot{m}_{302} = \dot{m}_{308} \quad (106)$$

As vazões molares das demais correntes que compõem o sistema de geração de vapor não foram determinadas neste estudo. Estas correntes apresentam designação de correntes secundárias (CS), conforme o fluxograma apresentado na Figura 05, e relacionam-se entre si da seguinte forma:

$$\dot{m}_{307} = \dot{m}_{306} = \dot{m}_{305} \quad (107)$$

$$\dot{m}_{312} = \dot{m}_{311} = \dot{m}_{310} \quad (108)$$

$$\dot{m}_{314} = \dot{m}_{313} \quad (109)$$

A vazão molar do fluido refrigerante, uma mistura de água e propileno glicol (PG), que recupera o calor remanescente da unidade PC25C, é obtida pelo sensor FE-401. A vazão molar de cada componente que compõe o fluido é dada

por:

$$\dot{m}_{401}^{H_2O} = 0,86 \cdot \dot{m}_{401} \quad (110)$$

$$\dot{m}_{401}^{PG} = 0,14 \cdot \dot{m}_{401} \quad (111)$$

Como o fluido refrigerante opera em circuito fechado, a sua vazão molar e a sua composição permanecem inalteradas durante todo o percurso, logo:

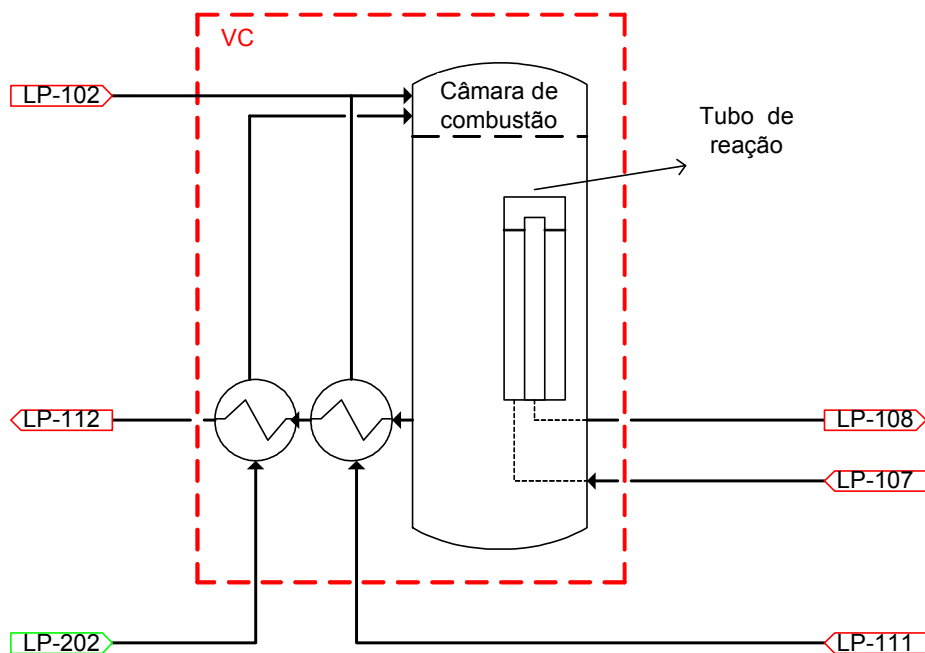
$$\dot{m}_{403} = \dot{m}_{402} = \dot{m}_{401} \quad (112)$$

O balanço de massa da unidade PC25C é calculado com base nas equações citadas acima. Este estudo serve de base para a avaliação de balanço de energia que será demonstrado na sequência.

4.1.1 Determinação teórica do consumo de combustível da unidade PC25C.

O volume de controle do reator de reforma está indicado na Figura 13.

FIGURA 13. VOLUME DE CONTROLE DO REATOR DE REFORMA.



O balanço de energia aplicado ao volume de controle do reator de reforma é utilizado para determinar a vazão teórica de combustível que alimenta a unidade PC25C, considerando as hipóteses propostas no balanço de massa e os dados experimentais de temperatura, pressão e vazão de vapor.

Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle indicado na Figura 13, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{102} . \Delta H_{102} + \dot{m}_{107} . \Delta H_{107} + \dot{m}_{111} . \Delta H_{111} + \dot{m}_{202} . \Delta H_{202} + \\ & + \dot{X}_{RI} . \Delta H_{RI} + \dot{X}_{RII} . \Delta H_{RII} + \dot{X}_{RIV} . \Delta H_{RIV} + \dot{X}_{RV} . \Delta H_{RV} + \\ & + \dot{X}_{RVI} . \Delta H_{RVI} = \dot{m}_{108} . \Delta H_{108} + \dot{m}_{112} . \Delta H_{112} \end{aligned} \quad (113)$$

onde:

ΔH_X Variação de entalpia da corrente X em relação à temperatura de referência [J/mol];

ΔH_{RX} Entalpia de reação X [J/mol].

Aplicando o método numérico de Newton-Raphson na Equação 113, determina-se a vazão de gás capaz de atender o seguinte princípio do balanço de energia: a quantidade de energia que entra em um certo volume de controle é igual à quantidade de energia que sai, considerando um processo aberto operando em regime estacionário (SMITH et al., 2000).

4.1.2 Avaliação da integração energética do sistema de geração de vapor.

A avaliação da integração energética do sistema de geração de vapor inicia-se a partir do tanque separador. O tanque separador opera nas condições de saturação da água. A fração de água vaporizada contida dentro do tanque separador é encaminhada para a unidade de produção de hidrogênio, através da

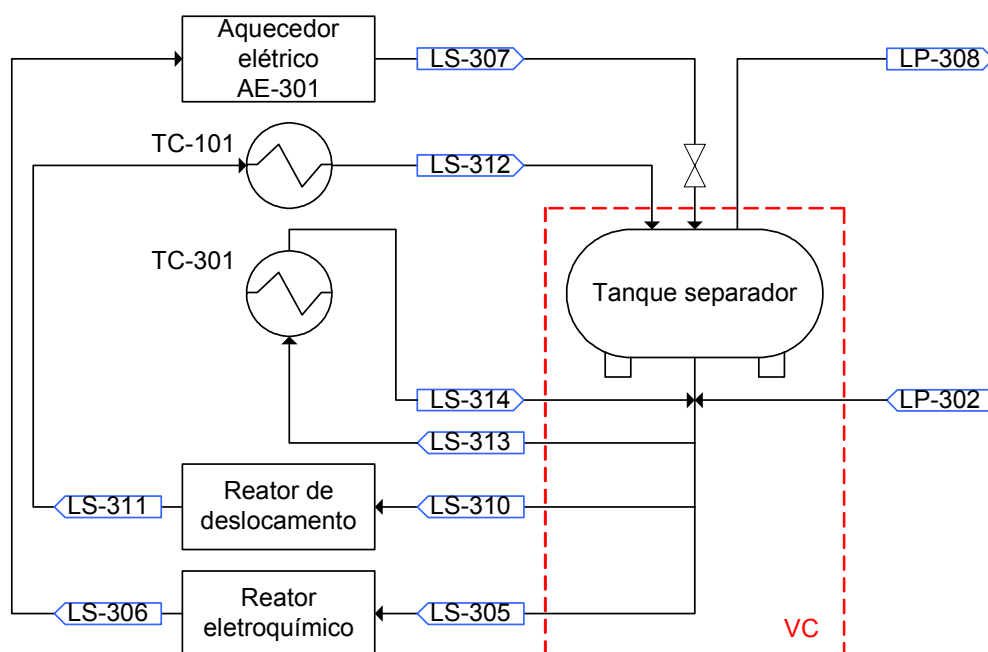
corrente CP-308, enquanto a fração líquida permanece em circulação pelas operações associadas à geração de vapor, recuperando calor e vaporizando-se parcialmente. Os equipamentos associados ao sistema de geração de vapor são os reatores de deslocamento e eletroquímico, o aquecedor elétrico AE-301 e os trocadores de calor TC-101 e TC-301.

A corrente de líquido saturado CP-303, que deixa o tanque separador, mistura-se com a corrente de água sub-resfriada CP-302, vinda da unidade de tratamento de água, ao se juntarem na corrente CP-304. Uma parte da corrente CP-304 sofre resfriamento, no trocador de calor TC-301, para evitar que haja a vaporização parcial do líquido dentro dos equipamentos onde se processam a recuperação de calor. A vaporização parcial do líquido ocorre na entrada do tanque separador através de uma válvula redutora de pressão.

4.1.2.1 Balanço de energia no tanque separador.

O volume de controle do tanque separador está indicado na Figura 14.

FIGURA 14. VOLUME DE CONTROLE DO TANQUE SEPARADOR.



A equação 08 do balanço de energia aplicado ao volume de controle do

tanque separador assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{302} \cdot \Delta H_{302} + \dot{m}_{307} \cdot \Delta H_{307} + \dot{m}_{312} \cdot \Delta H_{312} + \dot{m}_{314} \cdot \Delta H_{314} = \\ + \dot{m}_{305} \cdot \Delta H_{305} + \dot{m}_{308} \cdot \Delta H_{308} + \dot{m}_{310} \cdot \Delta H_{310} + \dot{m}_{313} \cdot \Delta H_{313} \end{aligned} \quad (114)$$

sendo que

$$\Delta H_{308} = \Delta H_{302} + \Delta H_{302}^{L^{SAT} \rightarrow 308} + \Delta H_{L^{SAT} \rightarrow 308}^{V^{SAT} \rightarrow 308} \quad (115)$$

onde:

$\Delta H_{302}^{L^{SAT} \rightarrow 308}$ Entalpia necessária para saturar o líquido sub-resfriado [J/mol]

$\Delta H_{L^{SAT} \rightarrow 308}^{V^{SAT} \rightarrow 308}$ Entalpia de vaporização na temperatura da corrente CP-308 [J/mol].

Substituindo as Equações 106, 107, 108 e 109 do balanço de massa na Equação 114 e fazendo as devidas simplificações, obtém-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{305} \cdot (\Delta H_{307} - \Delta H_{305}) + \dot{m}_{310} \cdot (\Delta H_{312} - \Delta H_{310}) + \\ + \dot{m}_{313} \cdot (\Delta H_{314} - \Delta H_{313}) = \dot{m}_{308} \cdot (\Delta H_{302}^{L^{SAT} \rightarrow 308} + \Delta H_{L^{SAT} \rightarrow 308}^{V^{SAT} \rightarrow 308}) \end{aligned} \quad (116)$$

sendo que

$$\Delta H_{307} - \Delta H_{305} = (T_{307} - T_0) - (T_{305} - T_0) = T_{307} - T_{305} = \Delta H_{305}^{307} \quad (117)$$

onde:

T_0 Temperatura de referência [K]

T_X Temperatura da corrente X [K]

ΔH_Y^X Variação de entalpia entre as correntes X e Y [J/mol]

A convenção adotada na Equação 117 será utilizada com frequência neste trabalho. Com base nesta consideração, a Equação 116 poder ser escrita de

forma mais simplificada da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{305} \cdot \Delta H_{305}^{307} + \dot{m}_{310} \cdot \Delta H_{310}^{312} + \dot{m}_{313} \cdot \Delta H_{313}^{314} = \\ + \dot{m}_{308} \cdot (\Delta H_{302}^{L^{SAT} \rightarrow 308} - \Delta H_{L^{SAT} \rightarrow 308}^{V^{SAT} \rightarrow 308}) \end{aligned} \quad (118)$$

Para calcular o termo $\Delta H_{L^{SAT} \rightarrow 308}^{V^{SAT} \rightarrow 308}$, que corresponde a entalpia de vaporização na temperatura da corrente CP-308, foi utilizada a correlação empírica de Vetere corrigida pelo método de Fish & Lielmezs (REID et al., 1986). A correlação de Vetere calcula a entalpia de vaporização na temperatura de ebulição através da seguinte forma:

$$\Delta H_{LVB} = R \cdot T_C \cdot T_{BR} \cdot \frac{0,4343 \cdot \ln P_C - 0,69431 + 0,89584 \cdot T_{BR}}{0,37691 - 0,37306 \cdot T_{BR} + 0,15075 \cdot P_C^{-1} \cdot T_{BR}^{-2}} \quad (119)$$

O método de Fish & Lielmezs corrige a Equação 119 para outras temperaturas de saturação introduzindo um fator, como mostra a equação abaixo:

$$\Delta H_{LV} = \Delta H_{LVB} \cdot \frac{T_R}{T_{BR}} \cdot \frac{X + X^{0,35298}}{1 + X^{0,35298}} \quad (120)$$

sendo que

$$T_R = \frac{T_{LP,S}}{T_C} \quad (121)$$

$$T_{BR} = \frac{T_B}{T_C} \quad (122)$$

$$X = \frac{T_{BR}}{T_R} \cdot \frac{1 - T_R}{1 - T_{BR}} \quad (123)$$

onde:

ΔH_{LV} Entalpia de vaporização [J/mol];

ΔH_{LVB} Entalpia de vaporização na temperatura de ebulição [J/mol];

T_B Temperatura de ebulição [K];

T_C	Temperatura crítica [K];
T_X	Temperatura da corrente X [K].

A Equação 118, reescrita em termos da potência térmica, assume a seguinte forma:

$$\dot{Q}_{313}^{314} + \dot{Q}_{305}^{307} + \dot{Q}_{310}^{312} = \dot{Q}_{302}^{308} \quad (124)$$

sendo que

$$\dot{Q}_{305}^{307} = \dot{Q}_{305}^{306} + \dot{Q}_{306}^{307} \quad (125)$$

$$\dot{Q}_{310}^{312} = \dot{Q}_{311}^{312} + \dot{Q}_{310}^{311} \quad (126)$$

Substituindo as Equações 125 e 126 na Equação 124, obtém-se:

$$\dot{Q}_{313}^{314} + \dot{Q}_{305}^{306} + \dot{Q}_{306}^{307} + \dot{Q}_{310}^{311} + \dot{Q}_{311}^{312} = \dot{Q}_{302}^{308} \quad (127)$$

O significado de cada parâmetro da Equação 127 e a sua forma de obtenção estão descritos abaixo:

\dot{Q}_{302}^{308} Potência térmica necessária para levar a água do estado líquido sub-resfriado até vapor saturado. Os dados experimentais necessários para a determinação deste parâmetro são conhecidos.

\dot{Q}_{305}^{306} Potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do reator eletroquímico através da passagem da corrente de água. Parâmetro obtido através do cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle considerado;

\dot{Q}_{306}^{307} Potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do

aquecedor elétrica AE-301 através da passagem da corrente de água. Parâmetro obtido através do cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle considerado;

\dot{Q}_{310}^{311} Potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do reator de deslocamento através da passagem da corrente de água. Parâmetro obtido através do cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle considerado;

\dot{Q}_{311}^{312} Potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do trocador de calor TC-101 através da passagem da corrente de água. Parâmetro obtido através do cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle considerado;

\dot{Q}_{313}^{314} Potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do trocador de calor TC-301 através da passagem da corrente de água. Parâmetro obtido pela Equação 127, a partir dos parâmetros anteriores.

Os balanços dos volumes de controle do reator eletroquímico, do aquecedor elétrico AE-301, do reator de deslocamento e dos trocadores de calor TC-101 e TC-301, que integram o sistema de geração de vapor, são calculados na seqüência.

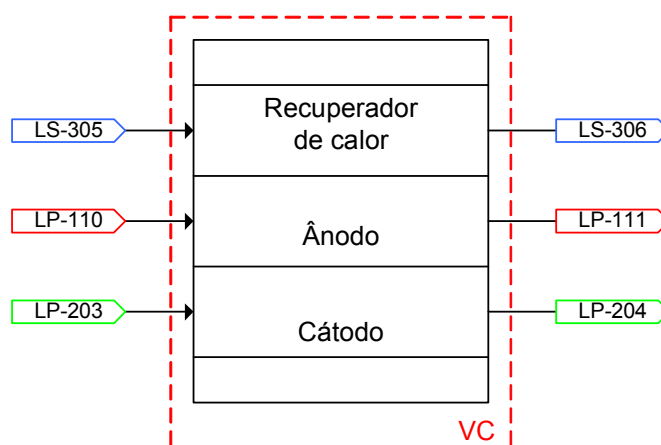
O trocador de calor TC-301 é o único equipamento que interliga os sistemas de geração de vapor e de refrigeração. A potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle deste trocador, calculada pela Equação 127, determina o grau de aquecimento do fluido refrigerante. Desta forma, o único parâmetro desconhecido do sistema de refrigeração, que corresponde à temperatura do fluido refrigerante na corrente CP-402, é determinado. Conhecendo a temperatura da corrente CP-402 é possível determinar a fração condensada de

vapor através do balanço de energia aplicado ao volume de controle do condensador.

4.1.2.2 Balanço de energia do reator eletroquímico

O volume de controle do reator eletroquímico está esquematizado na Figura 15.

FIGURA 15. VOLUME DE CONTROLE DO REATOR ELETROQUÍMICO.



Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do reator eletroquímico, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{110} \cdot \Delta H_{110} + \dot{m}_{203} \cdot \Delta H_{203} + \dot{m}_{305} \cdot \Delta H_{305} + \dot{X}_{RIII} \cdot \Delta H_{RIII} + \\ + \dot{W}_{EG} = + \dot{m}_{111} \cdot \Delta H_{111} + \dot{m}_{204} \cdot \Delta H_{204} + \dot{m}_{306} \cdot \Delta H_{306} \end{aligned} \quad (128)$$

sendo que

$$\dot{W}_{EG} = I \cdot E_{OP} \quad (129)$$

onde:

E_{OP} Potencial de operação de reator eletroquímico [V];

I Corrente elétrica do reator eletroquímico [A];

\dot{W}_{EG} Potência elétrica gerada pelo reator eletroquímico [J/h].

Substituindo a Equação 107 do balanço de massa na Equação 128, obtêm-se:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{110} \cdot \Delta H_{110} + \dot{m}_{203} \cdot \Delta H_{203} + \dot{X}_{RIII} \cdot \Delta H_{RIII} + \\ & + \dot{W}_{EG} = + \dot{m}_{111} \cdot \Delta H_{111} + \dot{m}_{204} \cdot \Delta H_{204} + \dot{m}_{305} \cdot \Delta H_{305}^{306} \end{aligned} \quad (130)$$

Reescrevendo a Equação 130 na forma de potência e isolando o parâmetro que agrupa as incógnitas desta equação, obtém-se:

$$\dot{Q}_{305}^{306} = \dot{Q}_{110} + \dot{Q}_{203} + \dot{Q}_{RIII} + \dot{W}_{EG} - \dot{Q}_{111} - \dot{Q}_{204} \quad (131)$$

A Equação 131 determina a potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do reator eletroquímico através da passagem da corrente de água CP-305.

A potência elétrica consumida pela PC25C pode ser obtida pela diferença entre a potência elétrica gerada no reator eletroquímico, dada pela Equação 129, e a potência elétrica nominal, fornecida no painel de controle, através da relação:

$$\dot{W}_{EC} = \dot{W}_{EG} - \dot{W}_{EN} \quad (132)$$

onde:

\dot{W}_{EC} Potência elétrica consumida pela PC25C [J/h];

\dot{W}_{EG} Potência elétrica gerada pelo reator eletroquímico [J/h];

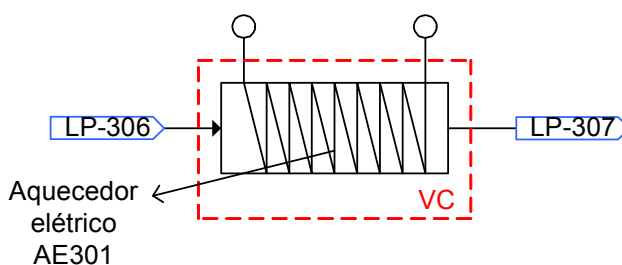
\dot{W}_{EN} Potência elétrica nominal da unidade [J/h].

4.1.2.3 Balanço de energia do aquecedor elétrico AE-301

O aquecedor elétrico AE-301 supre a demanda térmica necessária para a geração de vapor de água. A potência elétrica fornecida por este aquecedor é determinada com base no funcionamento das quatro resistências elétricas.

Quando a PC25C opera no modo *idle*, condição onde toda a potência elétrica gerada é consumida para manter o aquecimento da unidade, todas as resistências encontram-se ativas. Estas resistências vão sendo desativadas gradativamente à medida que ocorre o aumento da potência elétrica nominal. Como a potência elétrica de cada resistência é conhecida, é possível determinar a potência elétrica do aquecedor para cada condição de operação da unidade. O volume de controle deste aquecedor está esquematizado na Figura 16.

FIGURA 16. VOLUME DE CONTROLE DO AQUECEDOR ELÉTRICO AE-301



Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do aquecedor elétrico AE-301, obtém-se:

$$\dot{m}_{306} \Delta H_{306} + \dot{W}_{AE-301} = \dot{m}_{307} \Delta H_{307} \quad (133)$$

onde:

\dot{W}_{AE-301} Potência térmica fornecida pelo aquecedor elétrico AE-301 [J/h].

Substituindo a Equação 107 no balanço de massa na Equação 133,

obtém-se:

$$\dot{W}_{AE-301} = \dot{m}_{306} \Delta H_{306}^{307} \quad (134)$$

Reescrevendo a Equação 134 na forma de potência e isolando o parâmetro que agrupa as incógnitas desta equação, obtém-se:

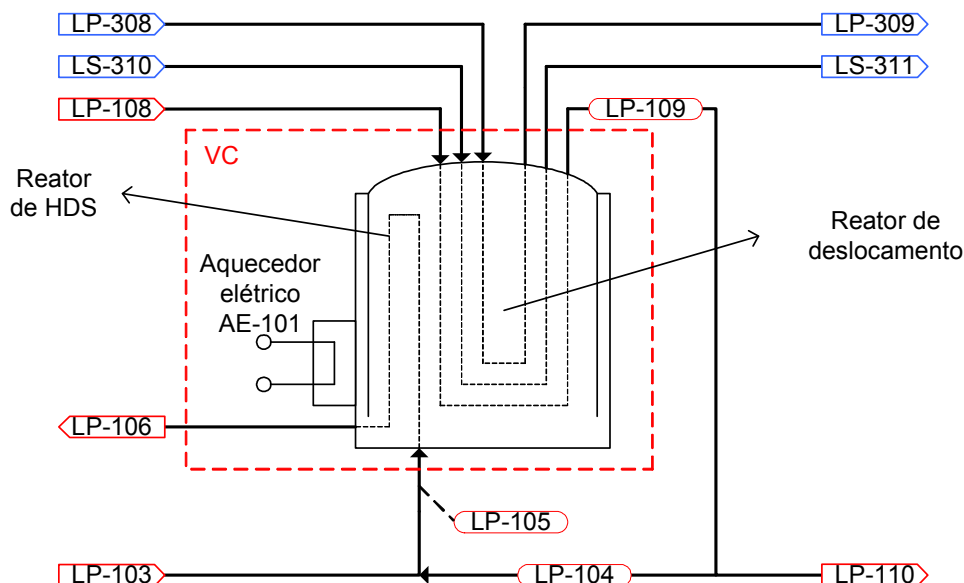
$$\dot{Q}_{306}^{307} = \dot{W}_{AE-301} \quad (135)$$

A Equação 135 determina a potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do aquecedor elétrico AE-301 através da passagem da corrente de água CP-306, considerando que o aquecedor elétrico é ideal, ou seja, toda potência elétrica consumida pelo aquecedor é convertida em potência térmica.

4.1.2.4 Balanço de energia do reator de deslocamento de água

O volume de controle dos reatores de deslocamento de água e de hidrodessulfurização está esquematizado na Figura 17.

FIGURA 17. VOLUME DE CONTROLE DOS REATORES DE DESLOCAMENTO DE ÁGUA E DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.



Um parâmetro a ser determinado para o cálculo de balanço de energia aplicado ao volume de controle indicado na Figura 17 é a temperatura da corrente CP-105, que alimenta o reator de hidrodessulfurização. A potência térmica desta corrente é dada pela seguinte relação:

$$\dot{m}_{105} \cdot \Delta H_{105} = \dot{m}_{103} \cdot \Delta H_{103} + \dot{m}_{104} \cdot \Delta H_{104} \quad (136)$$

Reescrevendo a Equação 136 em termos da potência, obtém-se:

$$\dot{Q}_{105} = \dot{Q}_{103} + \dot{Q}_{104} \quad (137)$$

Para determinar a temperatura da corrente CP-105 é utilizada a seguinte equação:

$$\dot{Q}_{105} = \dot{m}_{105} \cdot \Delta H_{105} = -\dot{m}_{105} \cdot \int_{T_0}^{T \rightarrow CP-105} C_{P_M} \cdot dT \quad (138)$$

sendo que

$$C_{P_M} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (139)$$

$$A = \sum_E y_{LP}^E \cdot A^E \quad (140)$$

$$B = \sum_E y_{LP}^E \cdot B^E \quad (141)$$

$$C = \sum_E y_{LP}^E \cdot C^E \quad (142)$$

$$D = \sum_E y_{LP}^E \cdot D^E \quad (143)$$

onde:

C_{P_M} Capacidade calorífica da mistura [J/mol.K];

y_X^E Fração molar da espécie química E na corrente X;

Substituindo a Equação 139 na Equação 138 e integrando, obtém-se:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{105} = & -\dot{m}_{105} \cdot [A \cdot (T_{105} - T_0) + \frac{B}{2} \cdot (T_{105}^2 - T_0^2) + \\ & + \frac{C}{3} \cdot (T_{105}^3 - T_0^3) + \frac{D}{4} \cdot (T_{105}^4 - T_0^4)] \end{aligned} \quad (144)$$

Para determinar a temperatura da corrente CP-105, através da Equação 144, é utilizado o método numérico de Newton. A aplicação deste método é demonstrada por SMITH *et al.* (2000).

Dentro do reator de deslocamento existe uma seção fisicamente isolada onde se processa a reação de hidrodessulfurização do gás natural. O efeito térmico desta reação sobre o balanço de energia aplicado a este volume de controle foi desconsiderado, pois o teor de enxofre contido no gás natural é pequeno. Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do reator de deslocamento de água, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{105} \cdot \Delta H_{105} + \dot{m}_{108} \cdot \Delta H_{108} + \dot{m}_{308} \cdot \Delta H_{308} + \dot{m}_{310} \cdot \Delta H_{310} + \\ & + \dot{X}_{RII} \cdot \Delta H_{RII} + \dot{Q}_{AE-101} = \dot{m}_{106} \cdot \Delta H_{106} + \dot{m}_{109} \cdot \Delta H_{109} + \\ & + \dot{m}_{309} \cdot \Delta H_{309} + \dot{m}_{311} \cdot \Delta H_{311} \end{aligned} \quad (145)$$

Substituindo a Equação 108 do balanço de massa na Equação 145, obtêm-se:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{105} \cdot \Delta H_{105} + \dot{m}_{108} \cdot \Delta H_{108} + \dot{m}_{308} \cdot \Delta H_{308} + \dot{X}_{RII} \cdot \Delta H_{RII} + \\ & + \dot{Q}_{AE-101} = \dot{m}_{106} \cdot \Delta H_{106} + \dot{m}_{109} \cdot \Delta H_{109} + \dot{m}_{309} \cdot \Delta H_{309} + \\ & + \dot{m}_{310} \cdot \Delta H_{310}^{311} \end{aligned} \quad (146)$$

Passando a Equação 146 para a forma de potência e isolando o parâmetro que agrupa as incógnitas da equação, obtém-se:

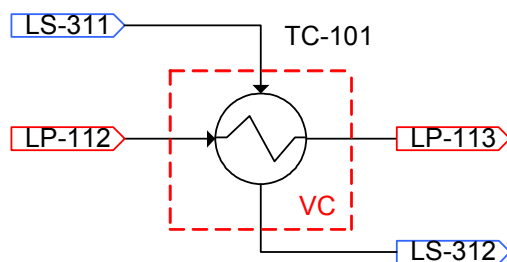
$$\dot{Q}_{310}^{311} = \dot{Q}_{105} + \dot{Q}_{108} + \dot{Q}_{308} + \dot{Q}_{RII} + \dot{Q}_{AE-101} - \dot{Q}_{106} - \dot{Q}_{109} - \dot{Q}_{309} \quad (147)$$

A Equação 147 determina a potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do reator de deslocamento através da passagem da corrente de água CP-310, que circula pelo sistema de geração de vapor.

4.1.2.5 Balanço de energia do trocador de calor TC-101

O volume de controle do trocador de calor TC-101 está esquematizado na Figura 18.

FIGURA 18. VOLUME DE CONTROLE DO TROCADOR DE CALOR TC-101.



A Equação 08 do balanço de energia aplicada ao volume de controle do trocador de calor TC-101, assume a seguinte forma:

$$\dot{m}_{112} \cdot \Delta H_{112} + \dot{m}_{311} \cdot \Delta H_{311} = \dot{m}_{113} \cdot \Delta H_{113} + \dot{m}_{312} \cdot \Delta H_{312} \quad (148)$$

Substituindo a Equação 108 do balanço de massa na Equação 148, obtém-se:

$$\dot{m}_{112} \cdot \Delta H_{112} = \dot{m}_{113} \cdot \Delta H_{113} + \dot{m}_{311} \cdot \Delta H_{311}^{312} \quad (149)$$

Reescrevendo a Equação 149 na forma de potência e isolando o termo que agrupa as incógnitas desta equação, obtém-se:

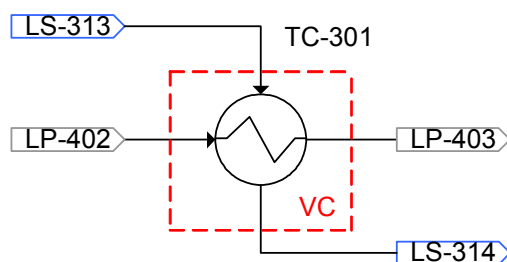
$$\dot{Q}_{311}^{312} = \dot{Q}_{112} - \dot{Q}_{113} \quad (150)$$

A Equação 150 determina a potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do trocador de calor TC-101 através da passagem da corrente de água CP-311, que circula no sistema de geração de vapor.

4.1.2.6 Balanço de energia do trocador de calor TC-301

O volume de controle do trocador de calor TC-301 está esquematizado na Figura 19.

FIGURA 19. VOLUME DE CONTROLE DO TROCADOR DE CALOR TC301.



A potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do trocador de calor TC-301 através da passagem da corrente de água CP-313, representada pelo símbolo \dot{Q}_{313}^{314} , é determinada pela Equação 127. Isolando o termo \dot{Q}_{313}^{314} da Equação 127, obtém-se:

$$\dot{Q}_{313}^{314} = \dot{Q}_{302}^{308} - \dot{Q}_{305}^{306} - \dot{Q}_{306}^{307} - \dot{Q}_{310}^{311} - \dot{Q}_{311}^{312} \quad (151)$$

Substituindo as Equações 131, 135, 147 e 150 na Equação 151, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_{313}^{314} = & \dot{Q}_{302}^{308} - (\dot{Q}_{110} + \dot{Q}_{203} + \dot{Q}_{RIII} + \dot{W}_{EG} - \dot{Q}_{111} - \dot{Q}_{204}) + \\
& - \dot{W}_{AE-301} - (\dot{Q}_{105} + \dot{Q}_{108} + \dot{Q}_{308} + \dot{Q}_{RII} + \dot{Q}_{AE-101} - \dot{Q}_{106} + \\
& - \dot{Q}_{109} - \dot{Q}_{309}) - (\dot{Q}_{112} - \dot{Q}_{113})
\end{aligned} \quad (152)$$

Na Equação 152, o termo \dot{Q}_{313}^{314} está escrito em função de parâmetros conhecidos, que são determinados a partir de dados experimentais e das hipóteses do modelo matemático.

Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do trocador de calor TC-301, obtém-se:

$$\dot{m}_{402} \cdot \Delta H_{402} + \dot{m}_{313} \cdot \Delta H_{313} = \dot{m}_{403} \cdot \Delta H_{403} + \dot{m}_{314} \cdot \Delta H_{314} \quad (153)$$

Substituindo a Equação 109 no balanço de massa na Equação 153, obtém-se:

$$\dot{m}_{402} \cdot \Delta H_{402} = \dot{m}_{403} \cdot \Delta H_{403} + \dot{m}_{313} \cdot \Delta H_{313}^{314} \quad (154)$$

A Equação 154, escrita em termos de potência, assume a forma:

$$\dot{Q}_{402} = \dot{Q}_{403} + \dot{Q}_{313}^{314} \quad (155)$$

Substituindo a Equação 152 na Equação 155, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_{402} = & \dot{Q}_{403} + [\dot{Q}_{302}^{308} - (\dot{Q}_{110} + \dot{Q}_{203} + \dot{Q}_{RIII} + \dot{W}_{EG} - \dot{Q}_{111} - \dot{Q}_{204}) + \\
& - \dot{W}_{AE-301} - (\dot{Q}_{105} + \dot{Q}_{108} + \dot{Q}_{308} + \dot{Q}_{RII} + \dot{Q}_{AE-101} - \dot{Q}_{106} - \dot{Q}_{109} + \\
& - \dot{Q}_{309}) - (\dot{Q}_{112} - \dot{Q}_{113})]
\end{aligned} \quad (156)$$

A Equação 156 determina a potência térmica da corrente de fluido refrigerante CP-402, que alimenta o trocar de calor TC-301, sendo que a

temperatura desta corrente não foi determinada experimentalmente. Para determinar a temperatura da corrente CP-402 é utilizada a seguinte equação:

$$\dot{Q}_{402} = \dot{m}_{402} \cdot \Delta H_{402} = -\dot{m}_{402} \cdot \int_{T_0}^{T \rightarrow CP-402} C_p \cdot dT \quad (157)$$

A Equação 157 na sua forma expandida, conforme demonstração anterior, torna-se:

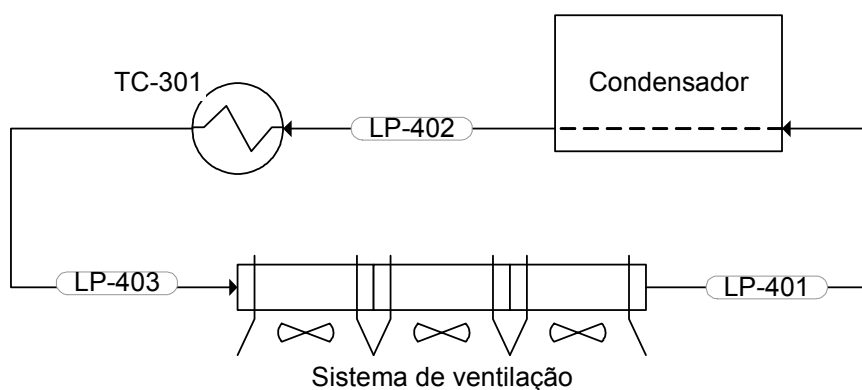
$$\begin{aligned} \dot{Q}_{402} = & -\dot{m}_{402} \cdot [A \cdot (T_{402} - T_0) + \frac{B}{2} \cdot (T_{402}^2 - T_0^2) + \\ & + \frac{C}{3} \cdot (T_{402}^3 - T_0^3) + \frac{D}{4} \cdot (T_{402}^4 - T_0^4)] \end{aligned} \quad (158)$$

Para determinar a temperatura da corrente CP-402, através da Equação 158, é utilizado o método numérico de Newton. A aplicação deste método é demonstrada por SMITH *et al.* (2000).

4.1.3 Avaliação da integração energética do sistema de refrigeração.

A Figura 20 mostra os equipamentos associados ao sistema de refrigeração.

FIGURA 20. SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO.



No condensador ocorre a condensação parcial do vapor de água contido

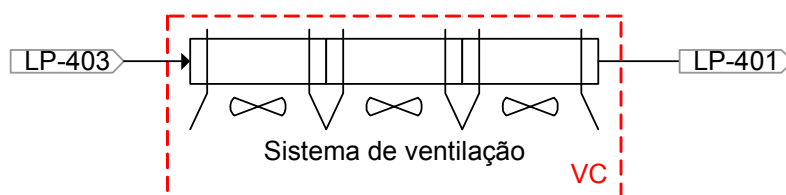
na corrente CP-114 através da passagem da corrente de fluido refrigerante CP-401. O processo de condensação libera grande quantidade de energia a uma baixa temperatura. O fluido refrigerante ao deixar o condensador é encaminhado ao trocador de calor TC-301 pela corrente CP-402. Neste trocador ocorre a recuperação de calor de alta temperatura.

Os balanços de energia dos volumes de controle do sistema de ventilação, do condensador e do trocador de calor TC-301 são necessários para a avaliação energética do sistema de refrigeração. Os balanços de energia aplicado ao volume de controle do sistema de ventilação e do condensador são mostrados na seqüência. O balanço de energia do volume de controle do trocador de calor TC-301 é determinado através da integração energética do sistema de geração de vapor, avaliada anteriormente.

4.1.3.1 Balanço de energia do sistema de ventilação

O volume de controle do trocador de calor TC-301 está esquematizado na Figura 21.

FIGURA 21. VOLUME DE CONTROLE DO SISTEMA DE VENTILAÇÃO.



Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do sistema de ventilação, obtém-se:

$$\dot{m}_{401} \cdot \Delta H_{401} = \dot{Q}_{TD} + \dot{m}_{403} \cdot \Delta H_{403} \quad (159)$$

Reescrevendo a Equação 159 na forma de potência, obtém-se:

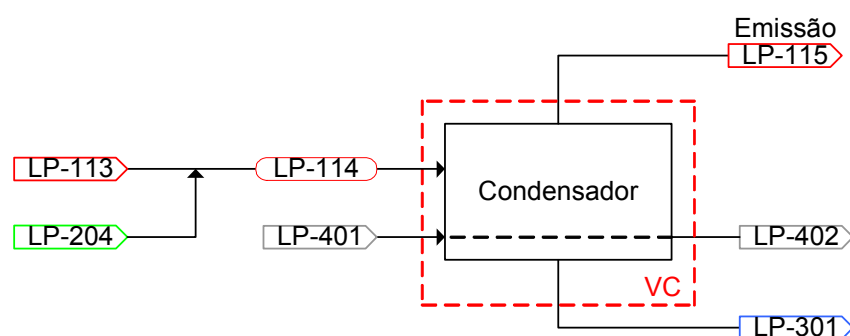
$$\dot{Q}_{401} = \dot{Q}_{TD} + \dot{Q}_{403} \quad (160)$$

O termo \dot{Q}_{TD} representa a potência térmica que atravessa a fronteira do volume de controle do sistema de ventilação através da passagem forçada de uma corrente de ar. Os dados experimentais necessários para a determinação deste parâmetro são conhecidos.

4.1.3.2 Balanço de energia no condensador

O volume de controle do condensador está esquematizado na Figura 22.

FIGURA 22. VOLUME DE CONTROLE DO CONDENSADOR.



A corrente gasosa CP-114, que alimenta o condensador, possui grande quantidade de vapor na sua composição. Ao trocar calor com a corrente de fluido refrigerante CP-401, a corrente gasosa CP-114 tem a sua temperatura abaixada até a temperatura de saturação do vapor que está contido na sua composição. Quando a temperatura de saturação é atingida, inicia-se a condensação do vapor contido nesta corrente. Como a condensação do vapor ocorre parcialmente, a temperatura de equilíbrio atingida pelo sistema equivale a temperatura de saturação do vapor.

A temperatura de saturação é determinada pela correlação empírica de Antoine, através da pressão parcial do vapor contido na corrente (SMITH et al., 2000). A correlação de Antoine, para determinar a temperatura de saturação do

vapor, é a seguinte:

$$T_{SAT} = \frac{3816,14}{18,3036 - \ln(P_V \cdot 760,0)} + 46,13 \quad (161)$$

sendo que

$$P_V = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{114}} \quad (162)$$

onde:

T_{SAT} Temperatura de saturação [K];

P_V Pressão parcial do vapor na corrente CP-114 [atm];

Outro parâmetro a ser determinado para o cálculo do balanço de energia aplicado ao volume de controle da Figura 22 é a temperatura de alimentação da corrente gasosa CP-114, que alimenta o condensador. A potência térmica desta corrente é dada pela seguinte relação:

$$\dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{114} = \dot{m}_{113} \cdot \Delta H_{113} + \dot{m}_{204} \cdot \Delta H_{204} \quad (163)$$

Reescrevendo a equação 163 em termos da potência, obtém-se:

$$\dot{Q}_{114} = \dot{Q}_{113} + \dot{Q}_{204} \quad (164)$$

A temperatura da corrente gasosa CP-114 é determinada pela seguinte equação:

$$\dot{Q}_{114} = \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{114} = -\dot{m}_{114} \cdot \int_{T_0}^{T \rightarrow CP-114} C_P \cdot dT \quad (165)$$

A Equação 165 na sua forma expandida, conforme demonstração

anterior, torna-se:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{114} = & -\dot{m}_{114} \cdot [A \cdot (T_{114} - T_0) + \frac{B}{2} \cdot (T_{114}^2 - T_0^2) + \\ & + \frac{C}{3} \cdot (T_{114}^3 - T_0^3) + \frac{D}{4} \cdot (T_{114}^4 - T_0^4)] \end{aligned} \quad (166)$$

Para determinar a temperatura da corrente CP-114, através da Equação 166, é utilizado o método numérico de Newton. A aplicação deste método é demonstrada por SMITH *et al.* (2000).

Aplicando a Equação 08 do balanço de energia ao volume de controle do condensador, obtém-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{401} \cdot \Delta H_{401} + \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{114} = & + \dot{m}_{402} \cdot \Delta H_{402} + \\ & + \dot{m}_{115} \cdot \Delta H_{115} + \dot{m}_{301} \cdot \Delta H_{301} \end{aligned} \quad (167)$$

sendo que

$$\begin{aligned} \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{114} = & \dot{m}_{115} \cdot \Delta H_{115} + \dot{m}_{301} \cdot \Delta H_{301} + \\ & + \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{V_{SAT}}^{114} + x^C \cdot \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{L_{SAT}}^{H_2O} \end{aligned} \quad (168)$$

onde:

x^C Fração condensada de vapor.

Para determinar a entalpia de condensação do vapor é utilizada a correlação empírica de Vetere corrigida pelo método de Fish & Liemezs, conforme demonstrado anteriormente.

Substituindo as Equações 112 do balanço de massa e a Equação 168 na Equação 167, obtém-se:

$$\dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{V_{SAT}}^{114} + x^C \cdot \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{L_{SAT}}^{H_2O} = \dot{m}_{401} \cdot \Delta H_{401}^{402} \quad (169)$$

Isolando a única incógnita da Equação 169, obtém-se:

$$x^C = \frac{\dot{m}_{401} \cdot \Delta H_{401}^{402} - \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{V_{SAT}}^{114}}{\dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{L_{SAT}}^{H_2O}} \quad (170)$$

A Equação 170, escrita na forma de potência, torna-se:

$$x^C = \frac{\dot{Q}_{401}^{402} - \dot{Q}_{V_{SAT}}^{114}}{\dot{Q}_{L_{SAT}}^{H_2O}} \quad (171)$$

sendo que

$$\dot{Q}_{L_{SAT}}^{V_{SAT}} = \dot{m}_{114} \cdot \Delta H_{L_{SAT}}^{H_2O} \quad (172)$$

A Equação 171 calcula a fração de vapor que é condensada através da passagem da corrente de fluido refrigerante CP-401. Com a obtenção deste termo os balanços de massa e energia da unidade PC25C são concluídos.

4.1.4 Determinação da eficiência da unidade PC25C.

A eficiência da unidade pode ser medida adotando como referência o poder calorífico superior (PCS) ou o inferior (PCI) do gás natural alimentado pela corrente CP-101. O poder calorífico é a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de uma substância combustível. Se for considerada a entalpia liberada pela condensação total da água contida no produto da queima, obtém-se o poder calorífico superior, caso contrário, obtém-se o poder calorífico inferior. A vazão volumétrica do gás natural que alimenta a unidade PC25C é medida pelo sensor FE-101, através do SAD II. As eficiências elétrica, térmica e total da PC25C, baseadas no poder

calorífico superior do gás natural, podem ser calculadas pelas seguintes relações:

$$\varepsilon_E^{PCS} = \frac{\dot{W}_{EN}}{\dot{v}_{101} . PCS_{GN}} \quad (173)$$

$$\varepsilon_T^{PCS} = \frac{\dot{P}_{TD}}{\dot{v}_{101} . PCS_{GN}} \quad (174)$$

$$\varepsilon_{Total}^{PCS} = \varepsilon_E^{PCS} + \varepsilon_T^{PCS} \quad (175)$$

onde:

PCS_{GN}	Poder calorífico superior do gás natural [J/Nm ³];
ε_E^{PCS}	Eficiência elétrica com base no PCS;
ε_T^{PCS}	Eficiência térmica com base no PCS;
$\varepsilon_{Total}^{PCS}$	Eficiência total com base no PCS;
\dot{v}_{101}	Vazão volumétrica do gás natural que alimenta a unidade PC125C [Nm ³ /h].

Tomando como base o poder calorífico inferior do gás natural, obtém-se:

$$\varepsilon_E^{PCI} = \frac{\dot{W}_{EN}}{\dot{v}_{101} . PCI_{GN}} \quad (176)$$

$$\varepsilon_T^{PCI} = \frac{\dot{P}_{TD}}{\dot{v}_{101} . PCI_{GN}} \quad (177)$$

$$\varepsilon_{Total}^{PCI} = \varepsilon_E^{PCI} + \varepsilon_T^{PCI} \quad (178)$$

onde:

PCI_{GN}	Poder calorífico inferior do gás natural [J/Nm ³];
ε_E^{PCI}	Eficiência elétrica com base no PCI;
ε_T^{PCI}	Eficiência térmica com base no PCI;
$\varepsilon_{Total}^{PCI}$	Eficiência total com base no PCI;
\dot{v}_{101}	Vazão volumétrica do gás natural que alimenta a unidade PC125C [Nm ³ /h].

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais utilizados no cálculo dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C, obtidos através dos sistemas de aquisição de dados I, II e III, estão listados na Tabela 13.

TABELA 13. DADOS EXPERIMENTAIS.

Sensor	Potência Nominal (kW)										
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
A (A)	453,0	529,0	661,0	645,0	689,0	727,0	830,0	930,0	1060,0	1230,0	1413,0
FE-101 (Nm^3/h)	20,5	23,5	28,0	27,5	28,0	31,0	36,0	41,5	49,0	57,0	64,8
FE-103 (Nm^3/h)	17,7	22,5	26,0	26,0	26,0	26,5	32,5	38,0	44,0	50,5	56,6
FE-202 (kg/h)	116,1	122,0	134,2	127,6	143,6	138,8	163,3	186,0	208,7	235,9	269,7
FE-401 (kg/h)	2522,9	2800,0	2888,0	2860,0	2710,0	2824,4	2840,0	3050,0	3500,0	4200,0	7290,5
PE-106 (atm)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
TE-001 (K)	1072,0	1077,0	1074,8	1077,0	1083,7	1083,7	1083,7	1083,2	1094,3	1116,5	1143,2
TE-103 (K)	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2	295,2
TE-106 (K)	583,7	579,3	561,5	565,9	573,7	568,2	555,4	583,2	555,4	555,4	538,2
TE-107 (K)	423,9	422,5	435,0	439,9	436,2	442,2	451,2	480,2	483,2	503,2	513,2
TE-108 (K)	568,4	570,2	593,4	594,9	599,2	597,2	613,2	633,2	648,2	669,2	688,2
TE-109 (K)	464,5	464,5	466,5	466,1	464,2	465,2	465,2	466,2	467,2	469,2	470,2
TE-111 (K)	442,1	441,6	438,4	440,7	446,2	449,2	446,2	446,2	452,2	458,2	463,2
TE-112 (K)	527,2	541,2	546,2	548,2	553,2	559,2	566,2	577,2	585,2	598,2	610,2
TE-113 (K)	433,2	434,7	436,3	438,2	449,2	451,2	462,2	473,2	483,2	498,2	518,2
TE-204 (K)	449,1	444,5	439,7	441,9	446,2	446,2	442,2	443,2	448,2	453,2	458,2
TE-302 (K)	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5	303,5
TE-308 (K)	455,4	453,2	451,5	451,5	450,4	448,7	446,5	446,5	455,4	455,4	447,0
TE-309 (K)	505,2	508,6	525,5	526,1	521,2	528,2	543,2	558,2	568,2	578,2	591,2
TE-401 (K)	297,8	298,7	298,7	298,7	298,7	297,2	298,2	298,2	299,2	299,0	308,6
TE-403 (K)	354,7	355,0	358,2	353,2	352,2	347,2	352,2	355,2	358,2	357,2	345,6
V (V)	193,0	189,7	183,9	185,6	183,4	182,3	180,0	177,0	173,5	169,5	164,9

5.2 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE VAPOR

A vazão de vapor é obtida pelo acompanhamento do nível do tanque separador. A variação do volume de líquido saturado dentro do tanque separador entre o fechamento e a abertura da válvula solenóide VS-301, obtida pela Equação 01, é de $0,0138 m^3$ e a densidade, nas condições de operação deste

tanque, é de $892,9 \text{ kg/m}^3$.

A massa de vapor produzida é equivalente a massa de líquido saturado que deixa o tanque separador, que pode ser determinada pela multiplicação entre a densidade do líquido saturado e a variação de volume de líquido. Logo, a massa de vapor produzido é de $12,32 \text{ kg}$. O intervalo de tempo correspondente ao fechamento e à abertura da válvula solenóide e a vazão do vapor que deixa o tanque separador pela corrente CP-308, para várias potências nominais, estão na Tabela 14.

TABELA 14. DETERMINAÇÃO DA VAZÃO MOLAR DE VAPOR.

Potência Nominal (kW)	Tempo (s)	Vazão da LP-308		
		(kg/s)	(kg/h)	(mol/h)
0	616	0,0200	72,0	4000,0
20	578	0,0213	76,7	4263,5
40	541	0,0228	82,0	4557,9
60	489	0,0252	90,7	5041,2
80	490	0,0251	90,5	5029,2
100	497	0,0248	89,3	4961,6
120	415	0,0297	106,8	5933,3
140	357	0,0345	124,2	6900,0
160	297	0,0415	149,4	8300,0
180	251	0,0490	176,4	9800,0
200	218	0,0565	203,5	11304,1

Uma forma preliminar de avaliar a consistência dos dados da vazão de gás natural, obtida pelo acompanhamento do nível do tanque separado, é através da determinação da razão entre as vazões molares de vapor de água e de gás natural ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$) na entrada do reator de reforma. Esta relação deve permanecer constante para toda faixa de potência elétrica nominal, pois determina a razão de alimentação do reator de reforma. Na Tabela 15 estão os valores das vazões da corrente de vapor de água CP-309 e de gás natural CP-103, fornecida pelo sensor FE-103, e a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

TABELA 15. RELAÇÃO ENTRE AS VAZÕES MOLARES DE VAPOR E DE GÁS NATURAL NA ALIMENTAÇÃO DO REATOR DE REFORMA.

Potência Nominal (kW)	Vapor (H ₂ O) (mol/h)	Gás Natural (CH ₄) (mol/h)	H ₂ O/CH ₄
0	4000,0	723,5	5,53
20	4263,5	919,7	4,64
40	4557,9	1062,8	4,29
60	5041,2	1062,8	4,74
80	5029,2	1062,8	4,73
100	4961,6	1083,2	4,58
120	5933,3	1328,5	4,47
140	6900,0	1553,3	4,44
160	8300,0	1798,6	4,61
180	9800,0	2064,3	4,75
200	11304,1	2313,3	4,89

A análise da Tabela 15 mostra que a razão entre as vazões molares de vapor de água e gás natural permanecem praticamente constante para a faixa de potência elétrica nominal compreendida entre 20 e 200 kW, apresentando um valor médio de 4,61%, sem considerar o valor razão H₂O/CH₄ na potência elétrica nominal de zero kW. Desta forma, a consistência dos dados da vazão de vapor foi comprovada.

5.3 ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.

Para cada potência elétrica nominal estipulada existe um conjunto de parâmetros de controle que se ajustam automaticamente para garantir o *set point* de operação da unidade PC25C. O posicionamento dos atuadores, das válvulas de controle e do ejetor, a rotação dos motores e o acionamento dos aquecedores e ventiladores elétricos são exemplos das variações sofridas durante uma alteração de potência. Além da potência elétrica nominal, a unidade deve gerar uma quantidade adicional de energia elétrica para o seu próprio consumo. A corrente elétrica e a voltagem do reator eletroquímico e as potências elétricas gerada (\dot{W}_{EG}) e consumida (\dot{W}_{EC}) pela unidade PC25C, determinadas pelas Equações

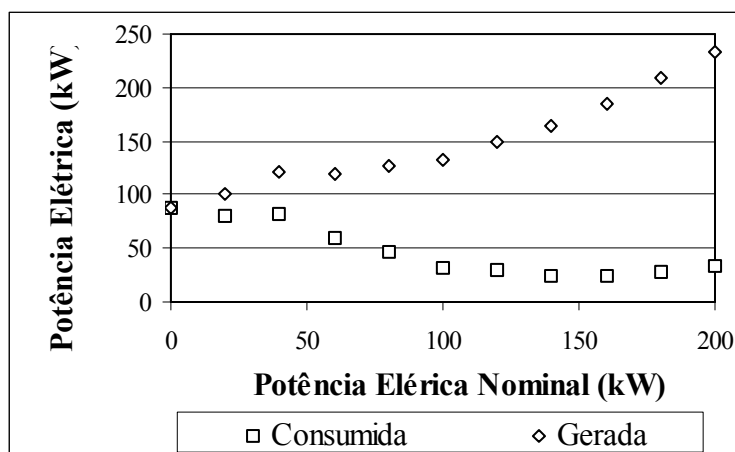
129 e 132, estão listadas na Tabela 16.

TABELA 16. POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA E CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.

Potência Nominal (kW)	Corrente (A)	Voltagem (V)	Potência Elétrica (kW)	
			Gerada	Consumida
0	453,0	193,0	87,4	87,4
20	529,0	189,7	100,4	80,4
40	661,0	183,9	121,6	81,6
60	645,0	185,6	119,7	59,7
80	689,0	183,4	126,4	46,4
100	727,0	182,3	132,5	32,5
120	830,0	180,0	149,4	29,4
140	930,0	177,0	164,6	24,6
160	1060,0	173,5	183,9	23,9
180	1230,0	169,5	208,5	28,5
200	1413,0	164,9	233,0	33,0

A Figura 23 traz a representação gráfica das potências elétricas gerada e consumida da unidade PC25C. Esta figura poderá ser visualizada com maiores detalhes no Apêndice B.

FIGURA 23. POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA E CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.

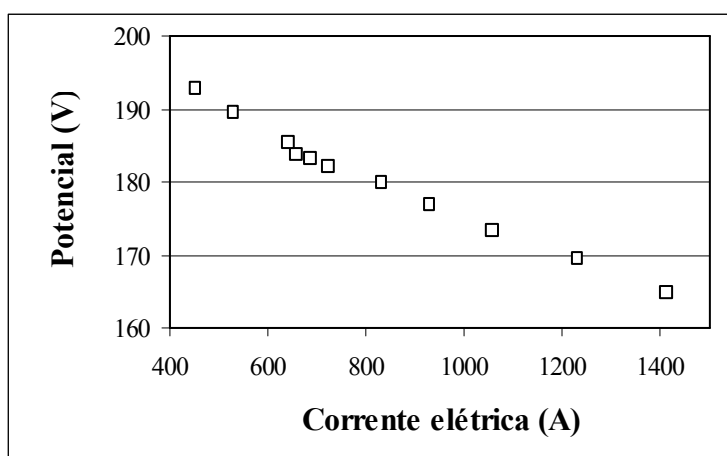


Quando a unidade PC25C está operando em um intervalo de potência elétrica nominal compreendido entre zero e 100 KW, um grande consumo de energia elétrica é evidenciado. Isto ocorre porque a demanda térmica da unidade

está sendo suprida pelo aquecedor elétrico AC-301. À medida que a potência nominal é elevada, a taxa de calor liberado pelo reator eletroquímico torna-se maior, dispensando a utilização freqüente do aquecedor elétrico.

A Figura 24 apresenta graficamente a relação entre o potencial e a corrente elétrica do reator eletroquímico. Esta figura poderá ser visualizada com maiores detalhes no Apêndice B.

FIGURA 24. RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL E A CORRENTE ELÉTRICO DO REATOR ELETROQUÍMICO.



A Figura 24 mostra que o potencial de operação do reator eletroquímico cai linearmente com o aumento da corrente elétrica, caracterizando a região afetada pelas leis da condutância eletrolítica de Ohm. Isto acontece porque o sobrepotencial da célula aumenta com o aumento da corrente elétrica do sistema, sendo que o sobrepotencial representa as irreversibilidades do processo eletroquímico.

No caso da unidade PC25C, o sobrepotencial é gerado pelas polarizações de ativação e de queda ôhmica. A polarização de transporte de massa não é evidenciada dentro da faixa de operação da unidade, pois esta polarização promove uma queda repentina no potencial, fato que não é observado na Figura 24.

A Tabela 17 mostra a potência elétrica consumida pelo AC-301 para várias potências nominais de operação da unidade. A atividade de cada

resistência também está demonstrada nesta tabela.

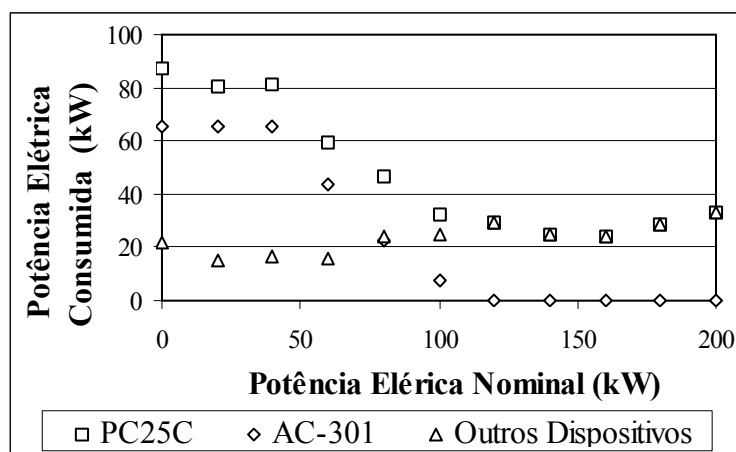
TABELA 17. POTÊNCIA ELÉTRICA CONSUMIDA PELO AQUECEDOR AE-301.

Potência Nominal (kW)	Resistências				Consumo (kW)
	A	B	C	D	
0	A	A	A	A	65,32
20	A	A	A	A	65,32
40	A	A	A	A	65,32
60	A	A	A	D	43,88
80	A	A	D	D	22,21
100	A	D	D	D	7,77
120	D	D	D	D	0
140	D	D	D	D	0
160	D	D	D	D	0
180	D	D	D	D	0
200	D	D	D	D	0

Observação: resistência ativada (A) e desativada (D).

A Figura 25 trás a representação gráfica das potências elétricas consumidas pela unidade PC25C, pelo aquecedor elétrico AE-301 e pelos outros dispositivos elétricos contidos na unidade. Esta figura poderá ser visualizada com maiores detalhes no Apêndice B.

FIGURA 25. POTÊNCIA ELÉTRICA CONSUMIDA.



A análise da Figura 25 mostra que as curvas de consumo de energia elétrica da unidade PC25C e do aquecedor AC-301 apresentaram basicamente o mesmo perfil. A diferença entre estas curvas representa o consumo de energia

gasto pelas outros dispositivos elétricos, tais como ejetor, válvulas de controle, bombas, sopradores, ventiladores, sensores de fumaça e chama e compartimentos eletrônicos, que aumenta com o aumento da potência elétrica nominal de operação da unidade. Entre 160 e 200 kW é observado um aumento na potência elétrica consumida pela PC25C, que é ocasionado pelo aumento da rotação das bombas e dos ventiladores contidos na unidade.

5.4 DETERMINAÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL

O consumo de gás natural é um fator ser determinado discutido na avaliação dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C. As vazões de combustível teórica, obtida pelo modelo matemático descrito na metodologia, e experimental, obtida pelo sensor FE-101, estão apresentadas na Tabela 18. O erro relativo evidenciado entre os dois métodos de determinação do consumo de combustível, tomando como referência a vazão fornecida pelo sensor FE-101, também estão nesta tabela.

TABELA 18. VAZÃO DE GÁS NATURAL QUE ALIMENTA A UNIDADE PC25C.

Potência Nominal (kW)	Experimental		Teórico		Erro Relativo (%)
	(Nm ³ /h)	(mol/h)	(Nm ³ /h)	(mol/h)	
0	20,5	838,0	20,3	829,9	-0,96
20	23,5	960,6	23,7	967,2	0,69
40	28,0	1144,5	29,3	1199,4	4,79
60	27,5	1124,1	28,8	1176,5	4,66
80	28,0	1144,5	30,8	1257,3	9,85
100	31,0	1267,2	32,2	1316,6	3,90
120	36,0	1471,5	37,1	1517,0	3,09
140	41,5	1696,4	41,8	1708,0	0,69
160	49,0	2002,9	48,0	1963,0	-1,99
180	57,0	2330,0	55,9	2286,5	-1,86
200	64,8	2648,8	64,6	2641,5	-0,28

A análise da Tabela 18 mostra que as vazões de gás natural obtidas pelo modelo teórico e pelo sensor FE-101 apresentam boa aproximação para uma

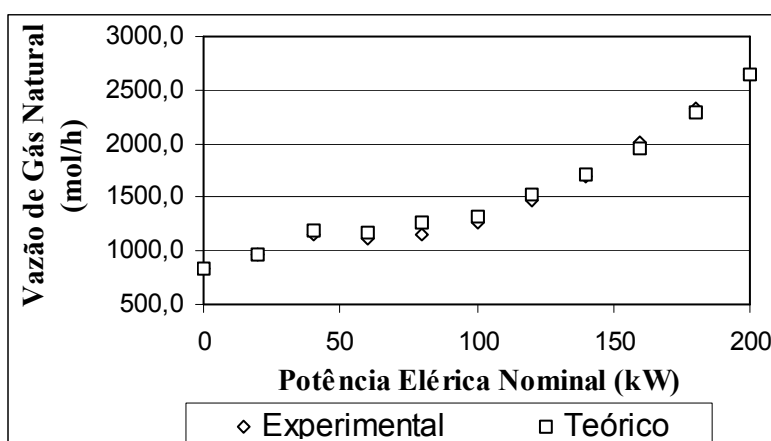
vasta faixa de potência elétrica nominal. Os maiores erros relativos foram encontrados entre 40 e 120 kW de potência elétrica nominal, assumindo um desvio máximo de 9,85% para uma potência elétrica nominal de 80 kW.

Levando em consideração que a vazão de gás natural obtida pelo sensor FE-101 vem de uma média diária e que os parâmetros experimentais que suprem a Equação 113 do balanço de energia do reformador foram obtidos quase que pontualmente, os desvios são justificáveis. Além disto, o modelo matemático apresenta algumas hipóteses simplificadoras que podem contribuir com o desvio apresentado.

A hipótese que considera a composição do gás natural dada apenas pelo metano pode provocar uma certa discrepância entre os resultados teóricos e experimentais, pois o poder calorífico do gás natural boliviano, que alimenta a unidade PC25C, é cerca de 8% maior do que o do metano.

A Figura 26 traz a representação gráfica das vazões de combustível obtidas pelo modelo matemático e pelo sensor FE-101, cujas características estão indicadas na Tabela 11. Esta figura poderá ser visualizada com maiores detalhes no Apêndice B.

FIGURA 26. CONSUMO DE COMBUSTÍVEL DA UNIDADE PC25C.



O comportamento da curva de consumo de gás natural pode ser explicado através da potência elétrica consumida pelo aquecedor elétrico AE-

301.

Quando a potência elétrica nominal aumenta de zero para 40 kW, ocorre um aumento na vazão de gás natural. Nesta faixa de potência o consumo de energia elétrica do aquecedor elétrico AE-301 é máximo e permanece constante. A vazão de combustível se mantém praticamente constante entre 40 e 100 kW, mesmo com o aumento da potência elétrica nominal de operação. Isto ocorre porque a potência elétrica consumida pelo aquecedor elétrico diminui gradativamente com o aumento da potência elétrica nominal na faixa considerada, contribuindo para o aumento da potência elétrica nominal de operação. A partir de 100 kW, a vazão de gás natural aumenta proporcionalmente com o aumento da potência elétrica nominal enquanto a potência consumida pelo aquecedor elétrico AE-301 tende a zero.

5.5 BALANÇOS DE MASSA E DE ENERGIA DA UNIDADE PC25C

As características das correntes principais da unidade PC25C, determinadas através do modelo matemático descrito na metodologia, estão apresentadas no Apêndice C, para todas as potências elétricas nominais avaliadas. Os resultados da avaliação dos balanços de massa e de energia da unidade são discutidos na sequência.

5.5.1 Excesso de hidrogênio no reator eletroquímico.

O excesso de hidrogênio que deixa o ânodo reator eletroquímico é um fator importante a ser determinado, pois ele determina o fator de utilização do hidrogênio na célula. Este fator está diretamente relacionado com a eficiência eletroquímica.

As vazões molares do hidrogênio nas correntes CP-110 e CP-111, que correspondem a alimentação e a descarga do ânodo do reator eletroquímico, estão listadas na Tabela 19, para todas as potências elétricas nominais avaliadas. O

excesso de hidrogênio também é determinado nesta tabela.

TABELA 19. EXCESSO DE HIDROGÊNIO NO REATOR ELETROQUÍMICO.

Potência Nominal	\bullet^{H_2} m_{110}	\bullet^{H_2} m_{111}	Excesso de H2
<i>(kW)</i>	<i>(mol/h)</i>	<i>(mol/h)</i>	<i>(%)</i>
0	2888,9	522,9	18,1
20	3669,6	906,8	24,7
40	4237,9	785,7	18,5
60	4240,9	872,2	20,6
80	4241,7	643,2	15,2
100	4322,3	525,3	12,2
120	5300,4	965,4	18,2
140	6196,8	1339,6	21,6
160	7178,2	1642,1	22,9
180	8241,4	1817,4	22,1
200	9237,8	1858,0	20,1

A análise da Tabela 19 mostra que o excesso de hidrogênio no ânodo do reator eletroquímico é de aproximadamente 19%. Segundo WENDT *et al.* (2000) e HIRSCHENHOFER & STAUFFER (2000), as células de ácido fosfórico operam com o excesso de hidrogênio variando entre 15 a 20%, o que concorda com o resultado obtido. O maior fator de utilização de hidrogênio foi de 87,8%, para uma potência elétrica nominal de 100 kW.

O hidrogênio que não foi consumido no reator eletroquímico é encaminhado à câmara de combustão do reator de reforma para suprir a demanda térmica do processo reativo globalmente endotérmico.

5.5.2 Fração condensada de vapor no condensador.

A fração condensada de vapor, que deixa o condensador pela corrente CP-301, é determinada pela Equação 171, resultante da avaliação das integrações energéticas dos sistemas de geração de vapor e de refrigeração. A Tabela 20 apresenta as vazões molares do vapor, que alimenta o condensador pela corrente

CP-114, e do condensado, que deixa o condensador pela corrente CP-301, e a fração condensada, para todas as potências elétricas nominais avaliadas.

TABELA 20. FRAÇÃO DE VAPOR CONDENSADA.

Potência Nominal (kW)	\dot{m}_{H_2O} m_{114} (mol/h)	\dot{m}_{301} (mol/h)	Fração Condensada (x_C) (%)
0	5659,8	5370,1	94,88
20	6197,4	5598,7	90,34
40	6956,8	5144,0	73,94
60	7394,0	5910,9	79,94
80	7543,6	5732,1	75,99
100	7593,2	5925,6	78,04
120	8967,0	6632,5	73,97
140	10317,0	7369,9	71,43
160	12226,0	9136,8	74,73
180	14373,0	10588,4	73,67
200	16583,0	12497,6	75,36

A Tabela 20 mostra que a fração condensada se mantém praticamente constante para a faixa de potência elétrica compreendida entre 40 e 200 kW, em torno de 75%.

A princípio pode parecer vantajoso aumentar a vazão do fluido refrigerante, para aumentar a fração condensada, e obter um ganho na eficiência térmica do sistema. Porém, isto implica em um maior consumo de energia elétrica por parte do sistema de ventilação, do sistema de bombeamento e do aquecedor elétrico AE-301.

No caso dos sistemas de ventilação e bombeamento, o aumento no consumo de energia elétrica ocorre pelas condições mais severas de operação. O aumento da vazão do fluido refrigerante no trocador de calor TC-301 provoca o resfriamento demasiado da água que circula pelo sistema de geração de vapor. Como consequência, a energia elétrica consumida pelo aquecedor AE-301 aumenta. A soma destes fatores diminui a eficiência elétrica da unidade PC25C. Além disto, o aumento da vazão do fluido refrigerante faz com que o sistema de

refrigeração opere em níveis mais baixos de temperatura, impossibilitando a co-geração de energia.

Portanto, para que esta unidade opere de forma mais eficiente, é necessário determinar a vazão de fluido refrigerante levando em conta todos os fatores mencionados acima.

5.5.3 Auto-suficiência da unidade PC25C em água.

A vazão excedente da água liberada pela unidade PC25C é determinada pela diferença entre a vazão molar da corrente água condensada CP-301 e a vazão molar da corrente de água consumida pelo sistema de geração de vapor CP-302. Na Tabela 21 estão listadas as vazões molares das correntes CP-301 e CP-302, do excesso de água e o valor percentual do excesso.

TABELA 21. EXCEDENTE DE ÁGUA GERADO PELA PC25C.

Potência Nominal (kW)	\dot{m}_{301}	\dot{m}_{302}	Excesso de H₂O	
	(mol/h)	(mol/h)	(mol/h)	(%)
0	5370,1	4000,0	1370,1	25,51
20	5598,7	4263,5	1335,2	23,85
40	5144,0	4557,9	586,2	11,40
60	5910,9	5041,2	869,7	14,71
80	5732,1	5029,2	702,9	12,26
100	5925,6	4961,6	963,9	16,27
120	6632,5	5933,3	699,2	10,54
140	7369,9	6900,0	469,9	6,38
160	9136,8	8300,0	836,8	9,16
180	10588,4	9800,0	788,4	7,45
200	12497,6	11304,1	1193,5	9,55

A análise da Tabela 21 mostra que a unidade PC25C é auto-suficiente em água para toda faixa de potência elétrica nominal avaliada. Esta unidade descarta em média 900 mols de água por hora de operação, ou 390 kg de água por dia de operação, para qualquer faixa de operação avaliada.

5.6 EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C

A eficiência da unidade foi medida em relação aos poderes caloríficos superior e inferior do gás natural, que são de 39.983,0 e 36.121,0 kJ/Nm³, respectivamente. Os valores dos poderes caloríficos foram fornecidos pela Companhia Paranaense de Gás (COPAGÁS), empresa responsável pelo fornecimento de gás para a unidade PC25C*.

Na Tabela 22 estão listados os valores das potências máxima, baseada no poder calorífico superior do gás natural, elétrica nominal e térmica dissipada, para várias potências elétricas nominais de operação. Nesta tabela, constam também as eficiências elétrica, térmica e total, obtidas pelas Equações 173, 174 e 175, respectivamente.

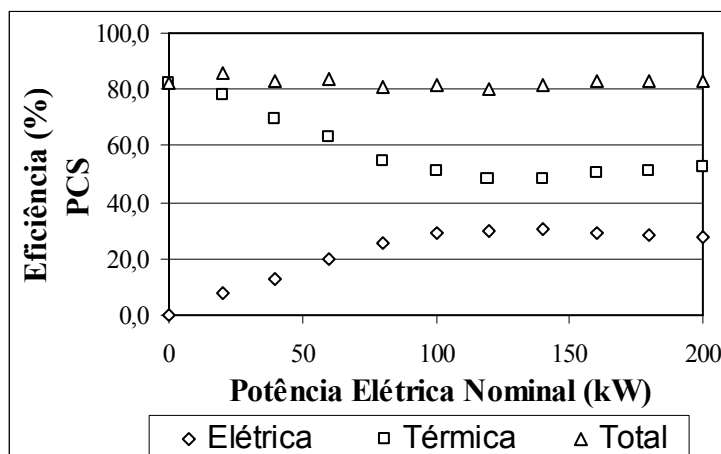
TABELA 22. EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO GÁS NATURAL.

Potência Nominal (kW)	$\dot{v}_{101} . PCS_{CH_4}$ (kW)	\dot{Q}_{EN} (kW)	\dot{Q}_{TD} (kW)	\mathcal{E}_E^{PCS} (%)	\mathcal{E}_T^{PCS} (%)	$\mathcal{E}_{Total}^{PCS}$ (%)
0	-227,7	0,0	-169,2	0,00	74,30	74,30
20	-261,0	-20,0	-185,8	7,66	71,18	78,84
40	-311,0	-40,0	-205,8	12,86	66,17	79,03
60	-305,4	-60,0	-183,7	19,64	60,14	79,79
80	-311,0	-80,0	-170,9	25,73	54,94	80,67
100	-344,3	-100,0	-166,4	29,04	48,34	77,38
120	-399,8	-120,0	-180,7	30,01	45,20	75,22
140	-460,9	-140,0	-204,9	30,37	44,45	74,83
160	-544,2	-160,0	-243,4	29,40	44,72	74,12
180	-633,1	-180,0	-288,4	28,43	45,55	73,99
200	-719,7	-200,0	-343,7	27,79	47,75	75,54

A Figura 27 traz a representação gráfica das eficiências elétrica, térmica e total baseadas no poder calorífico superior do gás natural, para toda faixa de potência elétrica nominal avaliada.

* <http://www.compagas.com.br>, acessado em março de 2006.

FIGURA 27. EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO GÁS NATURAL.



Na Tabela 23 estão listados os valores das potências máxima, baseada no poder calorífico inferior do gás natural, elétrica nominal e térmica dissipada, para várias potências elétricas nominais de operação. Nesta tabela, constam também as eficiências elétrica, térmica e total, obtidas pelas Equações 176, 177 e 178, respectivamente.

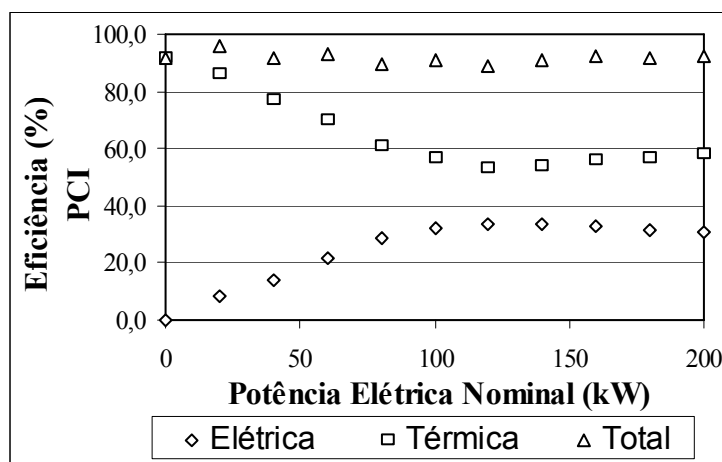
TABELA 23. EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO INFERIOR DO GÁS NATURAL.

Potência Nominal (kW)	$\dot{v}_{101} \cdot PCI_{CH_4}$ (kW)	\dot{Q}_{EN} (kW)	\dot{Q}_{TD} (kW)	ϵ_E^{PCI} (%)	ϵ_T^{PCI} (%)	ϵ_{Total}^{PCI} (%)
0	-205,7	0,0	-169,2	0,00	82,25	82,25
20	-235,8	-20,0	-185,8	8,48	78,79	87,27
40	-280,9	-40,0	-205,8	14,24	73,24	87,48
60	-275,9	-60,0	-183,7	21,75	66,57	88,32
80	-280,9	-80,0	-170,9	28,48	60,82	89,30
100	-311,0	-100,0	-166,4	32,15	53,51	85,66
120	-361,2	-120,0	-180,7	33,22	50,04	83,26
140	-416,4	-140,0	-204,9	33,62	49,20	82,83
160	-491,6	-160,0	-243,4	32,54	49,50	82,04
180	-571,9	-180,0	-288,4	31,47	50,43	81,90
200	-650,2	-200,0	-343,7	30,76	52,86	83,62

A Figura 28 mostra as eficiências elétrica, térmica e total baseadas no poder calorífico inferior do gás natural, para toda faixa de potência elétrica

nominal avaliada. A sobreposição das Figuras 27 e 28 pode ser visualizada no Apêndice B.

FIGURA 28. EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NO PODER CALORÍFICO INFERIOR DO GÁS NATURAL.



As eficiências totais médias da unidade PC25C, calculadas com base nos poderes caloríficos superior e inferior do gás natural, são de 76,70 e 84,90%, respectivamente.

Para uma potência elétrica nominal de zero kW, conhecida como modo de espera, toda a energia elétrica gerada pelo reator eletroquímico é convertida em energia térmica para manter o aquecimento global das operações da unidade. Nesta condição a eficiência térmica é máxima.

À medida que a potência elétrica nominal da unidade PC25C é elevada, no intervalo de potência elétrica nominal compreendido entre zero e 140 kW, observa-se um aumento na eficiência elétrica da unidade e uma redução na eficiência térmica. No intervalo compreendido entre 140 e 200 kW, ocorre a inversão desta tendência. Este comportamento está relacionado ao perfil do consumo de energia elétrica da unidade, que decresce com o aumento da potência elétrica nominal no intervalo compreendido entre zero e 160 kW e, a partir deste ponto, começa a crescer.

A máxima eficiência elétrica da unidade PC25C ocorre para uma

potência elétrica nominal de 140 kW. Os valores das eficiências elétricas máximas calculadas com base nos poderes caloríficos superior e inferior do gás natural são de 30,37 e 33,62%, respectivamente.

A célula a combustível estacionária de membrana polimérica, apresentada no Apêndice A, consome 1.000,0 mols de metano para gerar 100 kW de potência elétrica nominal enquanto a unidade PC25C consome 1.267,2 mols de gás natural para operar nas mesmas condições de potência. Nesta condição, a eficiência elétrica da unidade estacionária PEM é de 40,43%, considerando o poder calorífico superior do metano, e de 44,86%, considerando o poder calorífico inferior do metano. Logo, as células a combustível de membranas poliméricas são mais eficientes do que as células de ácido fosfórico. Os valores dos poderes caloríficos superior e inferior do metano, utilizados para determinar a eficiência da unidade estacionária PEM, são de 890,35 e 802,32 kW/mol, respectivamente (SANDLER, 1999).

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas através da avaliação dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C e também sugestões para a continuidade do trabalho.

6.1 CONCLUSÕES

A partir do desenvolvimento dos balanços de massa e de energia da unidade PC25C pode-se concluir que:

- As vazões de combustível teórica e a experimental, obtida pelo sensor FE-101, apresentam valores semelhantes, indicando que a metodologia empregada no modelo matemático de equilíbrio é capaz de representar o sistema e que as hipóteses consideradas são pertinentes. O maior desvio entre estes parâmetros foi de 9,85%, para uma potência elétrica nominal de 80 kW. Uma alternativa encontrada para diminuir os desvios seria aumentar o tempo de amostragem da aquisição dos dados obtidos pelos sistemas de aquisição de dados I e III;
- A metodologia empregada na determinação da vazão de vapor, através do acompanhamento do nível do tanque separador, mostrou-se eficiente;
- O fato da vazão da corrente de água condensada CP-301 ser maior do que a vazão da corrente de água CP-302, que alimenta o sistema de geração de vapor, para toda a faixa de potência nominal considerada, comprova a auto-suficiência da unidade PC25C em água;
- O perfil do consumo de gás natural, em função da potência elétrica nominal de operação, teve o seu comportamento explicado com base no

consumo de energia elétrica do aquecedor elétrico AE-301;

- A eficiência total da unidade se manteve praticamente constante para toda faixa de potência elétrica nominal avaliada. O maior aproveitamento do combustível na geração de energia elétrica útil é evidenciado na potência nominal de operação de 140 kW. Nesta condição, as eficiências elétricas determinadas com base nos poderes caloríficos superior e inferior são de 30,37 e 33,62%, respectivamente;
- A faixa de potência elétrica nominal compreendida entre zero e 100 kW apresenta baixa eficiência devido ao elevado consumo de energia elétrica por parte do aquecedor elétrico AE-301;
- A eficiência elétrica da unidade nas baixas potências elétricas nominais pode ser melhorada através do ajuste da vazão de fluido refrigerante.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para que se possa dar continuidade ao trabalho desenvolvido sugere-se:

- Desenvolver um modelo matemático que considera a composição real do gás natural;
- Determinar experimentalmente a temperatura da corrente de fluido refrigerante CP-402 e a vazão da corrente de vapor condensado CP-301 para validar e ajustar o modelo matemático proposto;
- Avaliar os balanços de massa e de energia da unidade mediante o consumo de combustíveis provenientes de unidades de tratamento de esgoto e de lixo doméstico, de gaseificadores de biomassa e de biodigestores;
- Estudar os balanços de massa e de energia de células a combustível com reformador de etanol, sendo que este combustível é proveniente de fontes renováveis e é fabricado em abundância no território nacional;

- Avaliar a influência do aumento da pressão nas operações da unidade sendo que os sistemas pressurizados apresentam as vantagens de serem mais compactos, economicamente mais viável e de favorecerem as conversões energéticas do reator eletroquímico;
- Baseado nos balanços de massa e de energia da unidade PC25C, desenvolver unidades de menor capacidade de geração para aplicações que demandem de uma menor quantidade de energia.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

ARAUJO, G. C.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 181-185, 2002.

CAMPARIN, R. H.; IMPINNISI, P. R.; JORGE, R. M. M.; CANTÃO, M. P.; MOTTA, H. N. Avaliação de balanço de planta de energia baseada em células a combustível. **XVIII Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica**. Curitiba, 2005.

CANTÃO, M. P. Células a Combustível de Ácido Fosfórico: Experiência e Perspectivas. **2º Workshop de Células a Combustível**. AGRENER, Campinas, 2004.

CHOI, Y.; STENGER, H. G. Water gas Shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 432-439, 2003.

CHOI, Y.; STENGER, H. G. Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 246-254, 2004.

CHOUDHURY, S. R.; DESHMUKH, M. B.; RENGASWAMY, R. A two-dimensional steady-state model for phosphoric acid fuel cell (PAFC). **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 137-152, 2002.

FIGUEIREDO, R. T.; MELO, C. A. R.; DANTAS, A. L. Efeito da relação vapor/gás de síntese na reação de deslocamento de água a baixa temperatura. **Anais do Seminário de Pesquisa FAP-SE**, p. 01-04, 2003.

GENIÈS, L.; FAURE, R.; DURAND, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1317-1327, 1998.

GHOUSE, M.; ABAOUD, H.; AL-BOEIZ, A.; AL-ZAHARANI, S. Fabrication and characterisation of the graphite bi-polar plates used in a 0.25 KW PAFC *Stack*. **Pergamon**, PII: 0360-3199 (1997) 00114-6.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.

HARA, N.; TSURUMI, K.; WATANABE, M. An advanced gas diffusion electrode for high performance phosphoric acid fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 413, p. 81-88, 1996.

HEINZEL, A.; VOGEL, B.; HÜBNER, P. Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 202-207, 2002.

HIRSCHENHOFER, J. H.; STAUFFER, D.B. **Fuel Cell Handbook**, USDOE, 5ª Edição, 2000.

HOANG, D.L.; CHAN, S.H. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General** v.268, p. 207–216, 2004.

ISHIZAWA, M.; OKADA, S.; YAMASHITA, T. Highly efficient heat recovery system for phosphoric acid fuel cells used for cooling telecommunication equipment. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 294–297, 2000.

JORGE, R. M. M. **Estudo experimental e modelagem matemática do processo de reforma de metano em reator catalítico de leito fixo**. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.

KWAK, H.; LEE, H.; JUNG, J.; JEON, J.; PARK, D. Exergetic and thermoeconomic analysis of a 200-kW phosphoric acid fuel cell plant. **Fuel**, v. 83, p. 2087–2094, 2004.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2. ed., Wiley, 2003.

LISBOA, J. S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influência da adição de promotores a catalisadores de Reforma a vapor. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise**. p. 584-589, 2003.

OLIVEIRA NETO, A. **Estudos eletroquímicos da oxidação direta de etanol, etileno glicol e outros combustíveis em células do tipo eletrólito polimérico sólido utilizando eletrocatalisadores a base de platina preparados por diferentes metodologias**. Projeto de Pesquisa, São Paulo, 2004.

PAULILLO, G.; GARCIA, F. R.; IMPINNISI, P. R.; CANTÃO, M. P. Estudo da qualidade de energia elétrica em sistemas de geração distribuída-célula a combustível. **II Seminário Paranaense de Energia Elétrica**, Curitiba, 2004.

PERRUT, F. F. M. **Potencial para difusão das tecnologias alternativas ao transporte do gás natural no Brasil: O caso gás natural**. Monografia de Bacharelado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

RICE, G.; DO, D. D. **Applied mathematics and modeling for chemical engineers**. Editora John Wiley & Sons, 1995.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1986.

RIFKIN, J. **A economia do hidrogênio**. 1. ed. São Paulo: Editora M. Books, 2003.

SAMMES, N.; BOVE, R.; STAHL, K. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 372–378, 2004.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.

SANTOS, A. C. S. F. **Efeito do teor de CeO₂ em catalisadores de Pt/ CeO₂-Al₂O₃ para as reações de oxidação parcial e reforma do metano**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, 2005.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

SERVICE MANUAL, PC25C On-site Fuel Cell Power Plant. Copyright June 15, 2001, International Fuel Cells, v. 1.

SERVICE MANUAL, PC25C On-site Fuel Cell Power Plant. Copyright August 16., 1999, ONSI Corporation, v. 2.

SINGH, C. P. P.; SARAF, D. N. S. Simulation of side steam-hydrocarbon reformers. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, n. 1, p. 1 -7, 1979.

SMITH, J. M.; VAN NESS, A. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 5. ed. Califórnia: Editora LTC, 2000.

SONG, R., KIM, C., SHIN, D. Effects of flow rate and starvation of reactant gases on the performance of phosphoric acid fuel cells . **Journal of Power Sources** 86 (2000) 289–293.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

SUSTERAS, G. L.; ZENATTA, L. C. **Desenvolvimento de um modelo dinâmico para o planta co-geradora baseada em célula de combustível.** Iniciação Científica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2000.

TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**; EDUSP, 1ª Edição, 1998.

VILAS, L. H. L. **Células de combustível. Sua importância em de energia elétrica e redução de imp impact actos os ambientais.** Monografia, Universidade Federal de Lavras, 2003.

WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P. The influence os platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 261, n. 2, parte 2, p. 375-387, 1989.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

XU, J.; FROUMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. intrinsic kinetics. **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, p. 88-96, 1989.

YAMAMOTO, C. I. **Modelagem matemática e simulação de reforma secundária em processo de produção de amônia.** Dissertação, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1990.

YANG, S. C.; CUTLIP, M. B.; STONEHART, P. Simulation and optimization of porous gas-diffusion electrodes used in hydrogen/oxygen phosphoric acid fuel cells-i. Application of cathode model simulation and optimization to pafc cathode development.. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 5, p. 869-878, 1990.

YANG, S. Modeling and simulation of steady-state polarization and impedance response of phosphoric acid fuel-cell cathodes with catalyst-layer microstructure consideration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 1, p. 71-77, 2000.

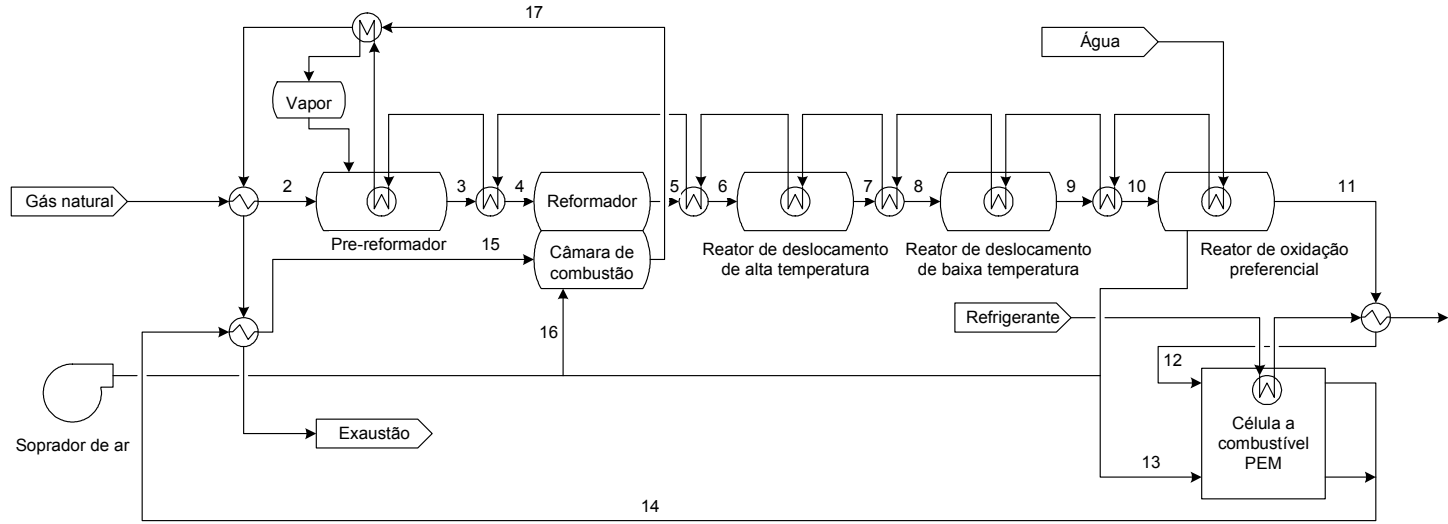
Sites da internet utilizados como referência:

<http://www.comgas.com.br>, acessado em maio de 2006;

<http://www.compagas.com.br>, acessado em março de 2006.

APÊNDICE A

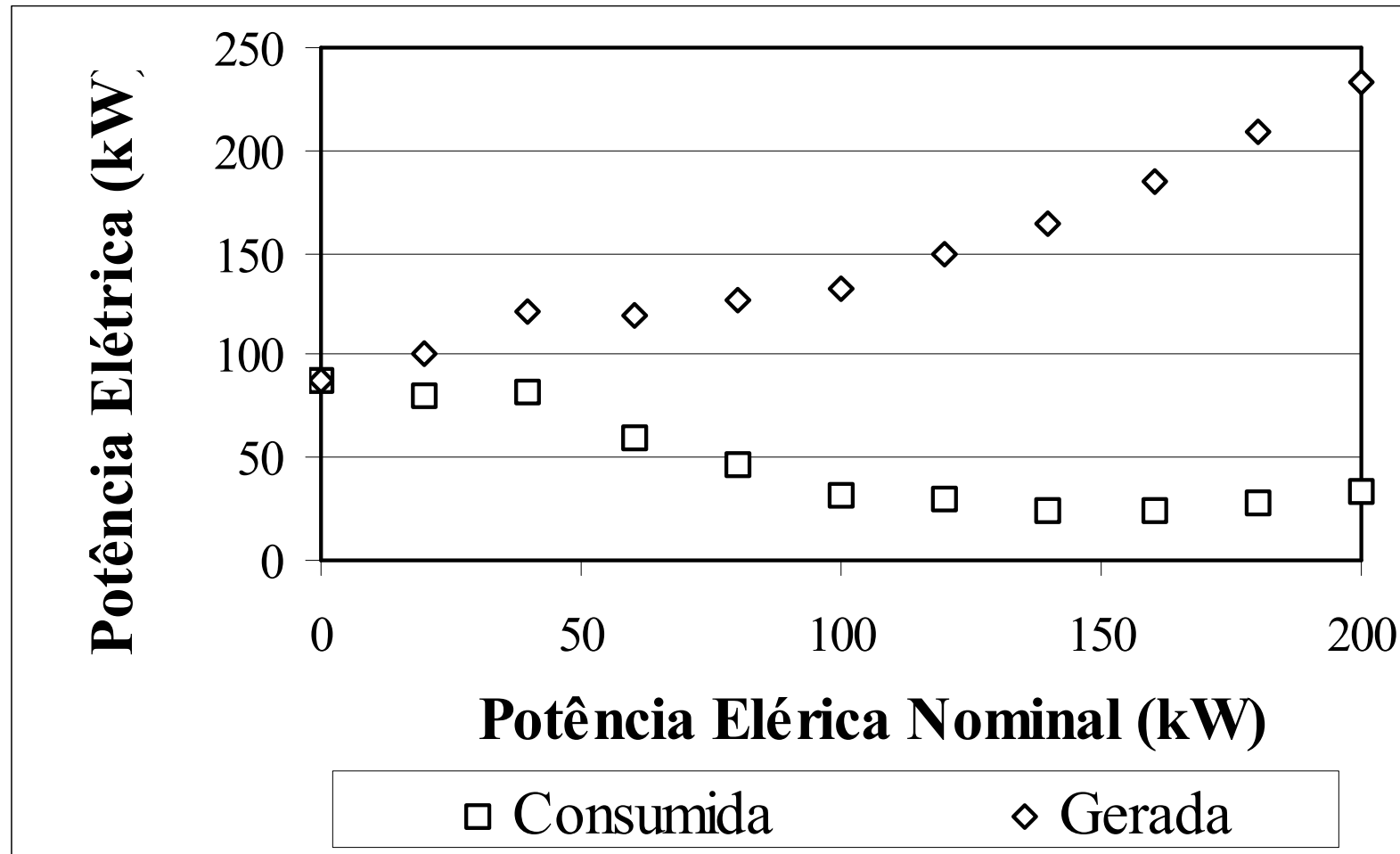
UNIDADE ESTACIONÁRIA DE MEMBRANA POLIMÉRICA QUE OPERA A UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 100 KW.



Corrente	Gás	Água	Ar	2	3	5	6	7	9	10	12	13	14	15	16	17
Temperatura (°C)	25,0	25,0	20,0	300,0	285,5	750,0	400,0	400,0	150,0	120,0	80,0	70,0	80,0	300,0	70,0	775,0
Pressão (bar)	1,2	1,7	1,0	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Vazão molar (kmol/h)	1,0	3,0	13,2	1,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	11,1	15,4	15,4	2,0	17,2
Vazão mássica (kg/h)	16,0	54,0	379,3	16,0	70,1	70,1	70,1	70,1	70,1	70,1	71,1	318,6	389,8	389,8	58,9	449,6
Entalpia (kW)	-20,92	-239,40	0,00	-17,43	-210,40	-131,30	-151,10	-155,80	-170,80							
Fluxos molares																
CH ₄ (kmol/h)	1,000	0,000	0,000	1,000	0,989	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,000	0,021	0,021	0,000	0,000
CO (kmol/h)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,595	0,595	0,193	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO ₂ (kmol/h)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,384	0,384	0,787	0,976	0,976	0,981	0,000	0,981	0,981	0,000	1,053
H ₂ O (kmol/h)	0,000	3,000	0,000	0,000	2,989	1,637	1,637	1,234	1,045	1,045	1,100	0,000	4,379	4,379	0,000	5,100
H ₂ (kmol/h)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	3,321	3,321	3,723	3,912	3,912	3,856	0,000	0,578	0,578	0,000	0,000
O ₂ (kmol/h)	0,000	0,000	2,880	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,000	0,361	0,361	0,450	0,380
N ₂ (kmol/h)	0,000	0,000	10,250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	9,090	9,090	9,090	1,590	10,680

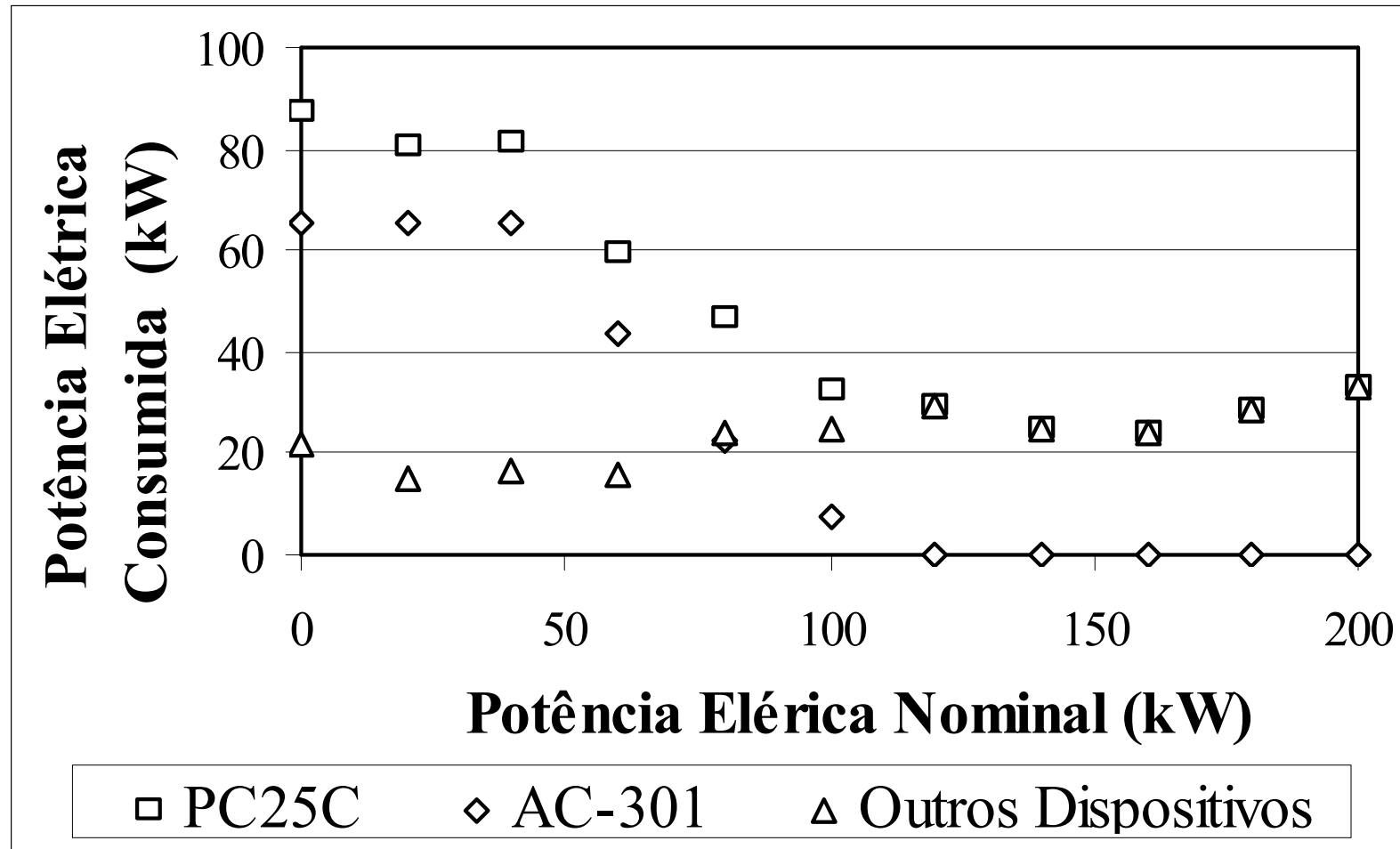
APÊNDICE B

POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA E CONSUMIDA PELA UNIDADE PC25C.



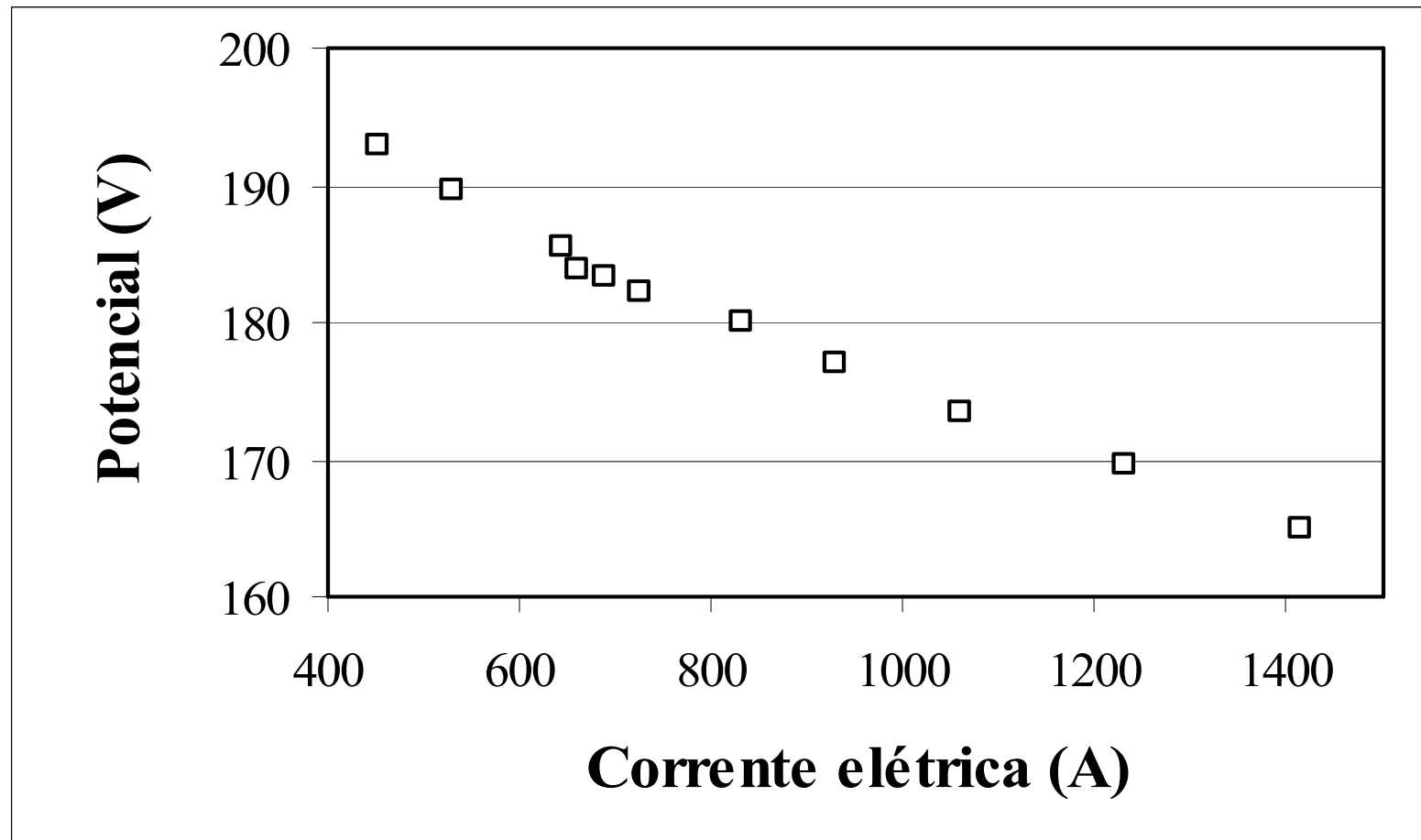
APÊNDICE B

POTÊNCIA ELÉTRICA CONSUMIDA.



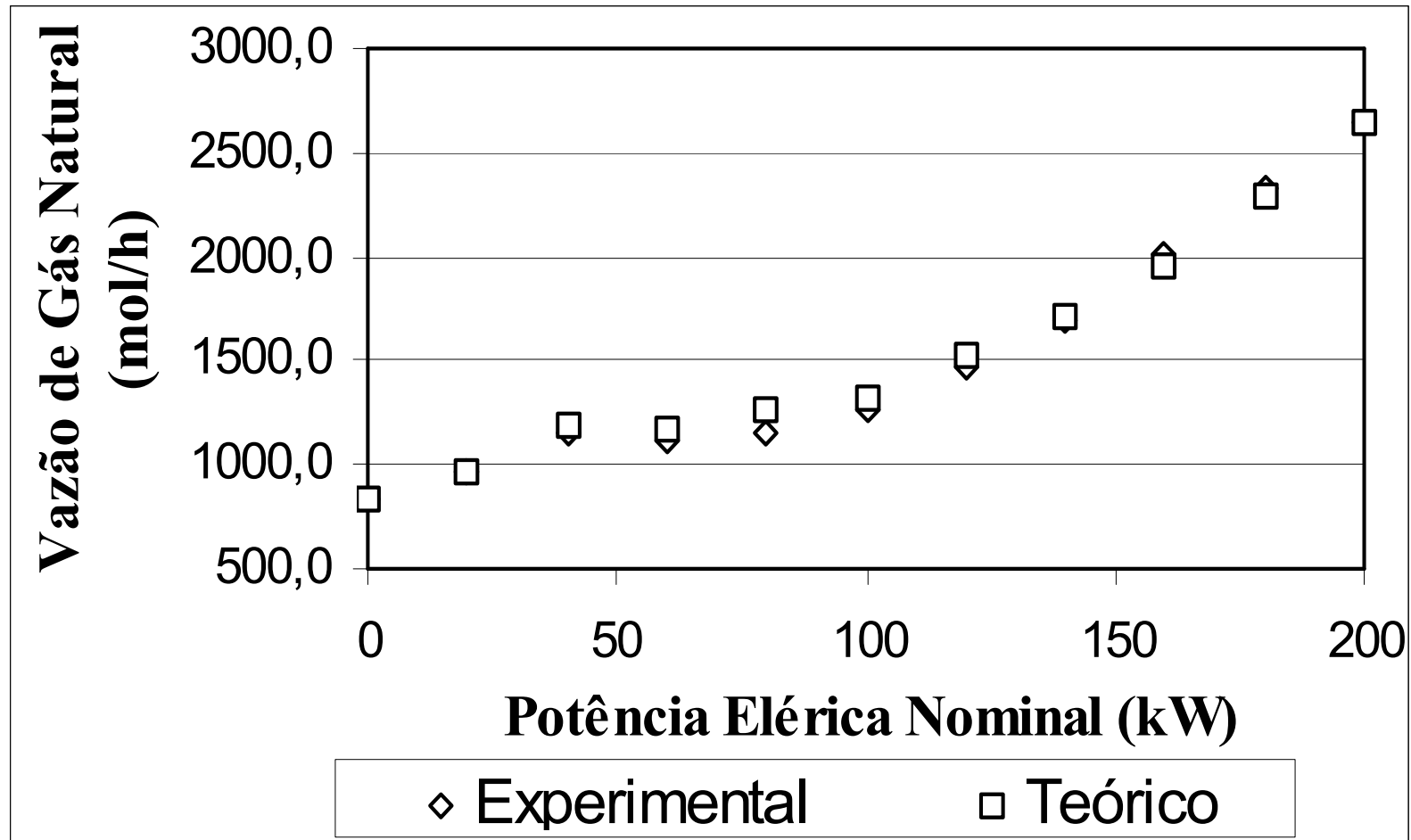
APÊNDICE B

RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL E A CORRENTE ELÉTRICO DO REATOR ELETROQUÍMICO.



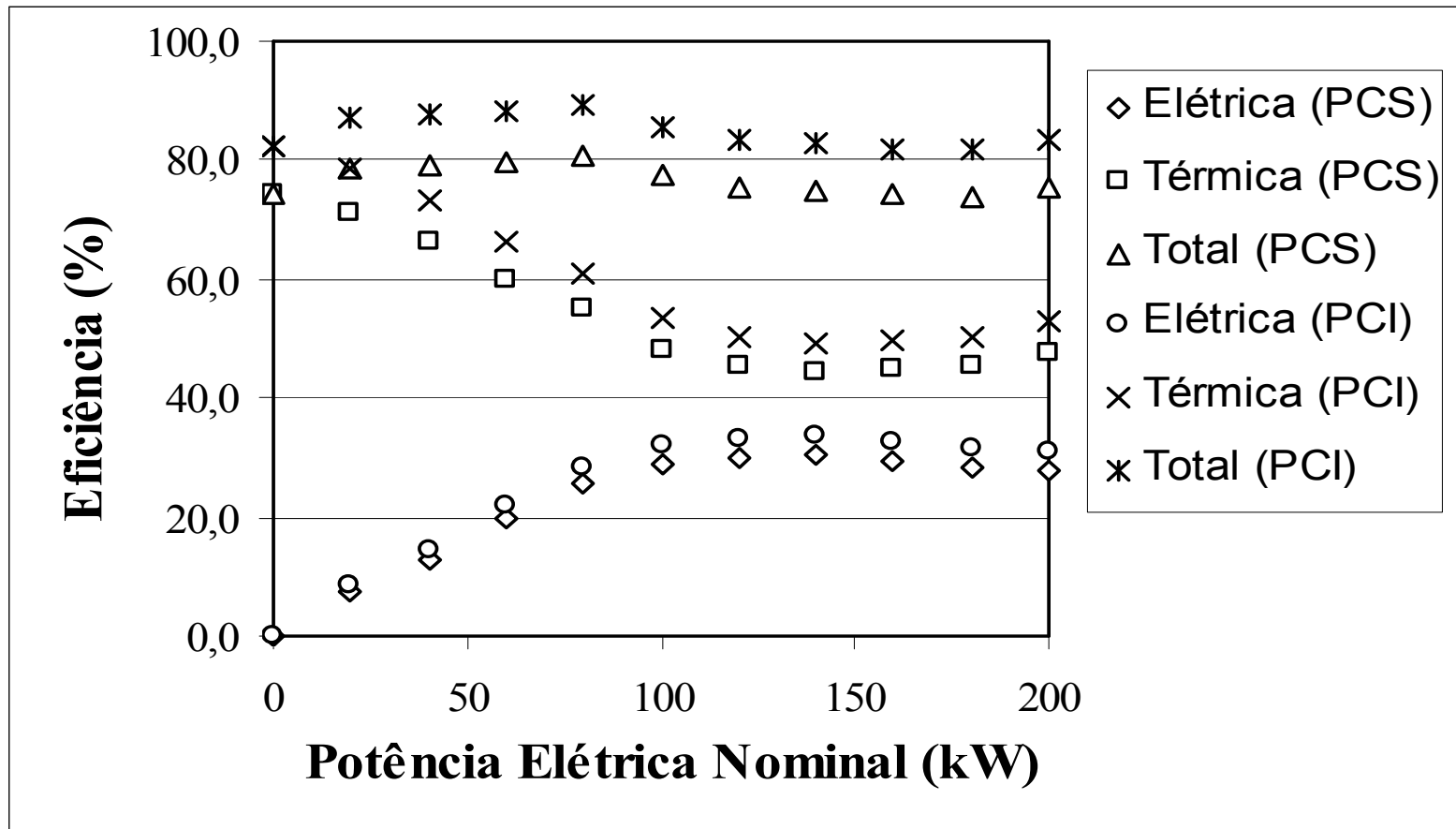
APÊNDICE B

CONSUMO DE COMBUSTÍVEL DA UNIDADE PC25C.



APÊNDICE B

EFICIÊNCIA DA UNIDADE PC25C BASEADA NOS PODERES CALORÍFICOS SUPERIOR E INFERIOR DO GÁS NATURAL.



APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 0 KW.

Componente	Corrente Principal (0 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	829,90	106,40	723,50	0,06	723,56	723,56	723,56
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	284,12	284,12	284,12	4284,12
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,33	0,33	0,33	0,33
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	320,98	320,98	320,98	320,98
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	80,00	80,00	80,00	80,00
Total (mol/h)	829,90	106,40	723,50	685,49	1408,99	1408,99	5408,99
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	464,50	371,83	583,70	423,90
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5403,50	-2574,32	-2574,20	-4346,27
Potência (J/h)	8,83E+04	1,13E+04	7,70E+04	-3,70E+06	-3,63E+06	-3,63E+06	-2,35E+07
Potência (kW)	0,025	0,003	0,021	-1,029	-1,008	-1,008	-6,530

Componente	Corrente Principal (0 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	0,59	0,59	0,53	0,53	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3210,12	2841,19	2557,07	2557,07	3293,87	3293,87	5659,79
CO (mol/h)	372,27	3,34	3,01	3,01	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	2840,91	3209,84	2888,85	522,92	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	431,03	799,95	719,96	719,96	829,90	829,90	829,90
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	368,71	368,71	1551,67
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3180,86	3180,86	12081,25
Total (mol/h)	6854,92	6854,92	6169,42	3803,50	7673,33	7673,33	20122,62
Temperatura (K)	568,40	464,50	464,50	442,10	527,32	433,20	442,67
Entalpia (J/mol)	-8390,14	-5403,45	-4916,22	-4975,98	-7556,19	-4394,33	-4500,06
Potência (J/h)	-5,75E+07	-3,70E+07	-3,03E+07	-1,89E+07	-5,80E+07	-3,37E+07	-9,06E+07
Potência (kW)	-15,976	-10,289	-8,425	-5,257	-16,105	-9,366	-25,162

Componente	Corrente Principal (0 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	289,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	829,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	1551,67	3211,47	845,54	2365,93	1182,96	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	12081,25	12081,25	3180,86	8900,40	8900,40	0,00	0,00
Total (mol/h)	14752,49	15292,72	4026,40	11266,32	12449,29	5370,12	4000,00
Temperatura (K)	341,09	295,15	295,15	295,15	449,10	341,09	303,50
Entalpia (J/mol)	-1279,86	87,65	87,65	87,65	-4567,76	-3306,56	-411,95
Potência (J/h)	-1,89E+07	1,34E+06	3,53E+05	9,88E+05	-5,69E+07	-1,78E+07	-1,65E+06
Potência (kW)	-5,245	0,372	0,098	0,274	-15,796	-4,932	-0,458

Componente	Corrente Principal (0 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	4000,00	4000,00	92050,10	92050,10	92050,10
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	14984,90	14984,90	14984,90
Total (mol/h)	4000,00	4000,00	107035,00	107035,00	107035,00
Temperatura (K)	455,40	505,20	297,80	325,06	354,70
Entalpia (J/mol)	-5387,74	-7139,66	35,00	-2691,29	-5655,00
Potência (J/h)	-2,16E+07	-2,86E+07	3,75E+06	-2,88E+08	-6,05E+08
Potência (kW)	-5,986	-7,933	1,041	-80,017	-168,134

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 20 KW.

Componente	Linha Principal (20 kW)						
	LP-101	LP-102	LP-103	LP-104	LP-105	LP-106	LP-107
CH ₄ (mol/h)	967,20	47,50	919,70	0,11	919,81	919,81	919,81
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	270,08	270,08	270,08	4533,08
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,57	0,57	0,57	0,57
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	407,74	407,74	407,74	407,74
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	101,51	101,51	101,51	101,51
Total (mol/h)	967,20	47,50	919,70	780,00	1699,71	1699,71	5962,71
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	464,50	367,05	579,30	422,50
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5367,20	-2405,54	-2405,44	-4304,71
Potência (J/h)	1,03E+05	5,05E+03	9,79E+04	-4,19E+06	-4,09E+06	-4,09E+06	-2,57E+07
Potência (kW)	0,029	0,001	0,027	-1,163	-1,136	-1,136	-7,130

Componente	Linha Principal (20 kW)						
	LP-108	LP-109	LP-110	LP-111	LP-112	LP-113	LP-114
CH ₄ (mol/h)	1,13	1,13	1,02	1,02	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3228,08	2700,82	2430,74	2430,74	3434,53	3434,53	6197,39
CO (mol/h)	532,93	5,67	5,10	5,10	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	3550,09	4077,35	3669,62	906,76	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	487,83	1015,09	913,58	913,58	967,20	967,20	967,20
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	335,18	335,18	1716,62
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3341,15	3341,15	13734,76
Total (mol/h)	7800,06	7800,06	7020,05	4257,19	8078,06	8078,06	22615,97
Temperatura (K)	570,20	464,50	464,50	441,60	540,98	434,70	440,75
Entalpia (J/mol)	-8256,91	-5367,15	-4885,66	-4920,26	-8050,04	-4457,65	-4436,53
Potência (J/h)	-6,44E+07	-4,19E+07	-3,43E+07	-2,09E+07	-6,50E+07	-3,60E+07	-1,00E+08
Potência (kW)	-17,890	-11,629	-9,527	-5,818	-18,064	-10,003	-27,881

Componente	Linha Principal (20 kW)						
	LP-115	LP-201	LP-202	LP-203	LP-204	LP-301	LP-302
H ₂ O (mol/h)	598,67	0,00	0,00	0,00	2762,86	5598,72	4263,00
CO ₂ (mol/h)	967,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	1716,62	3651,01	888,15	2762,86	1381,43	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	13734,76	13734,76	3341,15	10393,62	10393,62	0,00	0,00
Total (mol/h)	17017,25	17385,78	4229,30	13156,48	14537,91	5598,72	4263,00
Temperatura (K)	340,50	295,15	295,15	295,15	444,50	340,50	303,50
Entalpia (J/mol)	-1265,33	87,65	87,65	87,65	-4427,22	-3260,89	-411,95
Potência (J/h)	-2,15E+07	1,52E+06	3,71E+05	1,15E+06	-6,44E+07	-1,83E+07	-1,76E+06
Potência (kW)	-5,981	0,423	0,103	0,320	-17,878	-5,071	-0,488

Componente	Linha Principal (20 kW)				
	LP-308	LP-309	LP-401	LP-402	LP-403
H ₂ O (mol/h)	4263,00	4263,00	102162,80	102162,80	102162,80
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	16631,16	16631,16	16631,16
Total (mol/h)	4263,00	4263,00	118794,00	118794,00	118794,00
Temperatura (K)	453,15	508,60	298,70	324,67	355,00
Entalpia (J/mol)	-5309,15	-7260,14	-55,00	-2652,43	-5685,00
Potência (J/h)	-2,26E+07	-3,09E+07	-6,53E+06	-3,15E+08	-6,75E+08
Potência (kW)	-6,287	-8,597	-1,815	-87,526	-187,596

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 40 KW.

Componente	Corrente Principal (40 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1199,40	136,60	1062,80	0,17	1062,97	1062,97	1062,97
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	271,40	271,40	271,40	4829,40
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,79	0,79	0,79	0,79
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	470,88	470,88	470,88	470,88
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	117,13	117,13	117,13	117,13
Total (mol/h)	1199,40	136,60	1062,80	860,36	1923,17	1923,17	6481,17
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	466,50	365,87	561,30	435,00
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5416,08	-2364,25	-2364,16	-4755,55
Potência (J/h)	1,28E+05	1,45E+04	1,13E+05	-4,66E+06	-4,55E+06	-4,55E+06	-3,08E+07
Potência (kW)	0,035	0,004	0,031	-1,294	-1,263	-1,263	-8,562

Componente	Corrente Principal (40 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,72	1,72	1,55	1,55	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3349,04	2713,97	2442,57	2442,57	3504,52	3504,52	6956,79
CO (mol/h)	642,93	7,86	7,07	7,07	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	4073,73	4708,80	4237,92	785,65	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	536,24	1171,31	1054,18	1054,18	1199,40	1199,40	1199,40
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	304,34	304,34	2030,48
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3675,40	3675,40	16662,51
Total (mol/h)	8603,66	8603,66	7743,29	4291,02	8683,66	8683,66	26849,17
Temperatura (K)	593,40	466,50	466,50	438,40	546,26	436,30	438,48
Entalpia (J/mol)	-8889,76	-5416,03	-4931,40	-4853,34	-8258,73	-4522,87	-4357,47
Potência (J/h)	-7,65E+07	-4,66E+07	-3,82E+07	-2,08E+07	-7,17E+07	-3,93E+07	-1,17E+08
Potência (kW)	-21,246	-12,944	-10,607	-5,785	-19,921	-10,910	-32,510

Componente	Corrente Principal (40 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	1812,75	0,0	0,0	0,0	3452,3	5144,0	4558,0
CO ₂ (mol/h)	1199,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	2030,48	4429,3	977,0	3452,3	1726,1	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	16662,51	16662,5	3675,4	12987,1	12987,1	0,00	0,00
Total (mol/h)	21705,13	21091,8	4652,4	16439,4	18165,5	5144,0	4558,0
Temperatura (K)	339,23	295,2	295,2	295,2	439,7	339,2	303,5
Entalpia (J/mol)	-1235,90	87,7	87,7	87,7	-4280,7	-3163,4	-412,0
Potência (J/h)	-2,68E+07	1,85E+06	4,08E+05	1,44E+06	-7,78E+07	-1,63E+07	-1,88E+06
Potência (kW)	-7,451	0,514	0,113	0,400	-21,600	-4,520	-0,522

Componente	Corrente Principal (40 kW)				
	LP-308	LP-309	LP-401	LP-402	LP-403
H ₂ O (mol/h)	4558,00	4558,00	107070,00	107070,00	107070,00
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	17430,00	17430,00	17430,00
Total (mol/h)	4558,00	4558,00	124500,00	124500,00	124500,00
Temperatura (K)	451,48	525,50	298,70	322,94	358,20
Entalpia (J/mol)	-5250,84	-7860,71	-55,00	-2478,69	-6005,00
Potência (J/h)	-2,39E+07	-3,58E+07	-6,85E+06	-3,09E+08	-7,48E+08
Potência (kW)	-6,648	-9,953	-1,902	-85,721	-207,673

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 60 KW.

Componente	Corrente Principal (60 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1176,50	113,70	1062,80	0,12	1062,92	1062,92	1062,92
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	324,83	324,83	324,83	5365,83
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,65	0,65	0,65	0,65
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	471,21	471,21	471,21	471,21
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	117,31	117,31	117,31	117,31
Total (mol/h)	1176,50	113,70	1062,80	914,12	1976,93	1976,93	7017,93
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	466,10	368,33	565,90	439,90
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5424,69	-2451,25	-2451,14	-4925,11
Potência (J/h)	1,25E+05	1,21E+04	1,13E+05	-4,96E+06	-4,85E+06	-4,85E+06	-3,46E+07
Potência (kW)	0,035	0,003	0,031	-1,377	-1,346	-1,346	-9,601

Componente	Corrente Principal (60 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,22	1,22	1,10	1,10	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3849,08	3248,30	2923,47	2923,47	4025,29	4025,29	7393,99
CO (mol/h)	607,30	6,52	5,87	5,87	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	4111,35	4712,13	4240,92	872,21	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	572,36	1173,14	1055,83	1055,83	1176,50	1176,50	1176,50
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	260,46	260,46	1944,81
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3495,20	3495,20	16167,94
Total (mol/h)	9141,32	9141,32	8227,19	4858,48	8957,44	8957,44	26683,25
Temperatura (K)	594,90	466,10	466,10	440,70	548,19	438,20	440,53
Entalpia (J/mol)	-9059,99	-5424,64	-4937,75	-4916,12	-8363,47	-4607,33	-4433,40
Potência (J/h)	-8,28E+07	-4,96E+07	-4,06E+07	-2,39E+07	-7,49E+07	-4,13E+07	-1,18E+08
Potência (kW)	-23,006	-13,775	-11,284	-6,635	-20,810	-11,464	-32,872

Componente	Corrente Principal (60 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	1483,11	0,00	0,00	0,00	3368,71	5910,88	5041,00
CO ₂ (mol/h)	1176,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	1944,81	4297,81	929,10	3368,71	1684,35	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	16167,94	16167,9	3495,2	12672,8	12672,8	0,00	0,00
Total (mol/h)	20772,37	20465,8	4424,3	16041,5	17725,8	5910,9	5041,0
Temperatura (K)	340,75	295,2	295,2	295,2	441,9	340,8	303,5
Entalpia (J/mol)	-1279,87	87,7	87,7	87,7	-4347,8	-3280,4	-412,0
Potência (J/h)	-2,66E+07	1,79E+06	3,88E+05	1,41E+06	-7,71E+07	-1,94E+07	-2,08E+06
Potência (kW)	-7,385	0,498	0,108	0,391	-21,408	-5,386	-0,577

Componente	Corrente Principal (60 kW)				
	LP-308	LP-309	LP-401	LP-402	LP-403
H ₂ O (mol/h)	5041,00	5041,00	104352,40	104352,40	104352,40
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	16987,60	16987,60	16987,60
Total (mol/h)	5041,00	5041,00	121340,00	121340,00	121340,00
Temperatura (K)	451,48	526,10	298,70	326,24	353,20
Entalpia (J/mol)	-5250,84	-7882,08	-55,00	-2808,96	-5505,00
Potência (J/h)	-2,65E+07	-3,97E+07	-6,67E+06	-3,41E+08	-6,68E+08
Potência (kW)	-7,353	-11,037	-1,854	-94,678	-185,549

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 80 KW.

Componente	Corrente Principal (80 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1257,30	194,50	1062,80	0,11	1062,91	1062,91	1062,91
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	323,44	323,44	323,44	5352,44
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,63	0,63	0,63	0,63
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	471,30	471,30	471,30	471,30
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	117,35	117,35	117,35	117,35
Total (mol/h)	1257,30	194,50	1062,80	912,82	1975,63	1975,63	7004,63
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	464,20	367,47	573,70	436,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5361,63	-2420,15	-2420,05	-4792,69
Potência (J/h)	1,34E+05	2,07E+04	1,13E+05	-4,89E+06	-4,78E+06	-4,78E+06	-3,36E+07
Potência (kW)	0,037	0,006	0,031	-1,360	-1,328	-1,328	-9,325

Componente	Corrente Principal (80 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,06	1,06	0,95	0,95	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3842,46	3234,40	2910,96	2910,96	3945,09	3945,09	7543,59
CO (mol/h)	614,34	6,28	5,65	5,65	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	4104,97	4713,03	4241,73	643,22	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	565,49	1173,55	1056,19	1056,19	1257,30	1257,30	1257,30
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	330,04	330,04	2129,29
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3932,62	3932,62	17469,86
Total (mol/h)	9128,32	9128,32	8215,49	4616,98	9465,04	9465,04	28400,05
Temperatura (K)	599,20	464,20	464,20	446,20	553,01	449,20	447,21
Entalpia (J/mol)	-9185,67	-5361,58	-4880,28	-5153,01	-8493,00	-4955,92	-4636,42
Potência (J/h)	-8,38E+07	-4,89E+07	-4,01E+07	-2,38E+07	-8,04E+07	-4,69E+07	-1,32E+08
Potência (kW)	-23,292	-13,595	-11,137	-6,609	-22,330	-13,030	-36,589

Componente	Corrente Principal (80 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	1811,53	0,00	0,00	0,00	3598,51	5732,07	5029,00
CO ₂ (mol/h)	1257,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	2129,29	4643,89	1045,38	3598,51	1799,25	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	17469,86	17469,86	3932,62	13537,24	13537,24	0,00	0,00
Total (mol/h)	22667,98	22113,8	4978,0	17135,8	18935,0	5732,1	5029,0
Temperatura (K)	339,79	295,2	295,2	295,2	446,2	339,8	303,5
Entalpia (J/mol)	-1252,18	87,7	87,7	87,7	-4479,1	-3206,5	-412,0
Potência (J/h)	-2,84E+07	1,94E+06	4,36E+05	1,50E+06	-8,48E+07	-1,84E+07	-2,07E+06
Potência (kW)	-7,885	0,538	0,121	0,417	-23,559	-5,106	-0,575

Componente	Corrente Principal (80 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	5029,00	5029,00	98879,36	98879,36	98879,36
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	16096,64	16096,64	16096,64
Total (mol/h)	5029,00	5029,00	114976,00	114976,00	114976,00
Temperatura (K)	450,37	521,20	298,70	328,17	352,20
Entalpia (J/mol)	-5212,10	-7707,63	-55,00	-3001,86	-5405,00
Potência (J/h)	-2,62E+07	-3,88E+07	-6,32E+06	-3,45E+08	-6,21E+08
Potência (kW)	-7,281	-10,767	-1,757	-95,873	-172,624

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 100 KW.

Componente	Corrente Principal (100 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1316,60	233,40	1083,20	0,12	1083,32	1083,32	1083,32
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	311,33	311,33	311,33	5271,33
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,69	0,69	0,69	0,69
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	480,25	480,25	480,25	480,25
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	119,54	119,54	119,54	119,54
Total (mol/h)	1316,60	233,40	1083,20	911,93	1995,14	1995,14	6955,14
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	465,20	367,03	568,20	442,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5387,54	-2404,84	-2404,74	-5009,89
Potência (J/h)	1,40E+05	2,48E+04	1,15E+05	-4,91E+06	-4,80E+06	-4,80E+06	-3,48E+07
Potência (kW)	0,039	0,007	0,032	-1,365	-1,333	-1,333	-9,679

Componente	Corrente Principal (100 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,19	1,19	1,07	1,07	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	3744,93	3113,30	2801,97	2801,97	3796,22	3796,22	7593,19
CO (mol/h)	638,56	6,92	6,23	6,23	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	4170,91	4802,54	4322,29	525,31	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	563,81	1195,44	1075,90	1075,90	1316,60	1316,60	1316,60
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	275,98	275,98	2174,46
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	3802,11	3802,11	18085,97
Total (mol/h)	9119,39	9119,39	8207,45	4410,48	9190,91	9190,91	29170,22
Temperatura (K)	597,20	465,20	465,20	449,20	559,11	451,20	447,83
Entalpia (J/mol)	-9081,78	-5387,49	-4904,39	-5289,80	-8732,51	-5037,17	-4653,31
Potência (J/h)	-8,28E+07	-4,91E+07	-4,03E+07	-2,33E+07	-8,03E+07	-4,63E+07	-1,36E+08
Potência (kW)	-23,006	-13,647	-11,181	-6,481	-22,294	-12,860	-37,718

Componente	Corrente Principal (100 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	1667,60	0,00	0,00	0,00	3796,97	5925,60	4960,00
CO ₂ (mol/h)	1316,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	2174,46	4807,66	1010,69	3796,97	1898,49	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	18085,97	18085,97	3802,11	14283,86	14283,86	0,00	0,00
Total (mol/h)	23244,63	22893,6	4812,8	18080,8	19979,3	5925,6	4960,0
Temperatura (K)	339,34	295,2	295,2	295,2	446,2	339,3	303,5
Entalpia (J/mol)	-1237,31	87,7	87,7	87,7	-4479,1	-3171,4	-412,0
Potência (J/h)	-2,88E+07	2,01E+06	4,22E+05	1,58E+06	-8,95E+07	-1,88E+07	-2,04E+06
Potência (kW)	-7,989	0,557	0,117	0,440	-24,858	-5,220	-0,568

Componente	Corrente Principal (100 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	4960,00	4960,00	103053,80	103053,80	103053,80
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	16776,20	16776,20	16776,20
Total (mol/h)	4960,00	4960,00	119830,00	119830,00	119830,00
Temperatura (K)	448,70	528,20	297,20	326,46	347,20
Entalpia (J/mol)	-5153,83	-7956,92	95,00	-2831,30	-4905,00
Potência (J/h)	-2,56E+07	-3,95E+07	1,14E+07	-3,39E+08	-5,88E+08
Potência (kW)	-7,101	-10,963	3,162	-94,243	-163,268

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 120 KW.

Componente	Corrente Principal (120 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1517,00	188,50	1328,50	0,16	1328,66	1328,66	1328,66
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	365,20	365,20	365,20	6298,20
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,89	0,89	0,89	0,89
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	588,93	588,93	588,93	588,93
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	146,57	146,57	146,57	146,57
Total (mol/h)	1517,00	188,50	1328,50	1101,73	2430,24	2430,24	8363,24
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	465,20	366,38	555,40	451,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5382,18	-2381,90	-2381,80	-5335,73
Potência (J/h)	1,61E+05	2,01E+04	1,41E+05	-5,93E+06	-5,79E+06	-5,79E+06	-4,46E+07
Potência (kW)	0,045	0,006	0,039	-1,647	-1,608	-1,608	-12,396

Componente	Corrente Principal (120 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,57	1,57	1,41	1,41	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	4437,96	3652,00	3286,80	3286,80	4632,07	4632,07	8966,99
CO (mol/h)	794,84	8,88	7,99	7,99	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	5103,34	5889,30	5300,37	965,45	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	679,71	1465,67	1319,10	1319,10	1517,00	1517,00	1517,00
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	322,51	322,51	2489,97
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	4473,06	4473,06	20780,63
Total (mol/h)	11017,41	11017,41	9915,67	5580,75	10944,63	10944,63	33754,58
Temperatura (K)	613,20	465,20	465,20	446,20	566,08	462,20	449,07
Entalpia (J/mol)	-9551,65	-5382,13	-4899,87	-5132,18	-8973,68	-5408,07	-4696,14
Potência (J/h)	-1,05E+08	-5,93E+07	-4,86E+07	-2,86E+07	-9,82E+07	-5,92E+07	-1,59E+08
Potência (kW)	-29,232	-16,471	-13,496	-7,956	-27,282	-16,441	-44,048

Componente	Corrente Principal (120 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	2334,51	0,00	0,00	0,00	4334,92	6632,48	5933,00
CO ₂ (mol/h)	1517,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	2489,97	5523,96	1189,04	4334,92	2167,46	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	20780,63	20780,63	4473,06	16307,57	16307,57	0,00	0,00
Total (mol/h)	27122,10	26304,6	5662,1	20642,5	22810,0	6632,5	5933,0
Temperatura (K)	339,80	295,2	295,2	295,2	442,2	339,8	303,5
Entalpia (J/mol)	-1253,59	87,7	87,7	87,7	-4357,0	-3206,8	-412,0
Potência (J/h)	-3,40E+07	2,31E+06	4,96E+05	1,81E+06	-9,94E+07	-2,13E+07	-2,44E+06
Potência (kW)	-9,444	0,640	0,138	0,503	-27,606	-5,908	-0,679

Componente	Corrente Principal (120 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	5933,00	5933,00	103622,30	103622,30	103622,30
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	16868,74	16868,74	16868,74
Total (mol/h)	5933,00	5933,00	120491,00	120491,00	120491,00
Temperatura (K)	446,48	543,20	298,20	331,15	352,20
Entalpia (J/mol)	-5076,42	-8492,78	-5,00	-3300,19	-5405,00
Potência (J/h)	-3,01E+07	-5,04E+07	-6,03E+05	-3,98E+08	-6,51E+08
Potência (kW)	-8,366	-13,997	-0,167	-110,456	-180,904

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 140 KW.

Componente	Corrente Principal (140 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1708,50	155,20	1553,30	0,19	1553,49	1553,49	1553,49
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	422,94	422,94	422,94	7322,94
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	1,07	1,07	1,07	1,07
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	688,53	688,53	688,53	688,53
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	171,33	171,33	171,33	171,33
Total (mol/h)	1708,50	155,20	1553,30	1284,06	2837,36	2837,36	9737,36
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	466,20	366,66	583,20	480,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5413,79	-2391,87	-2391,77	-6390,07
Potência (J/h)	1,82E+05	1,65E+04	1,65E+05	-6,95E+06	-6,79E+06	-6,79E+06	-6,22E+07
Potência (kW)	0,051	0,005	0,046	-1,931	-1,885	-1,885	-17,284

Componente	Corrente Principal (140 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,88	1,88	1,69	1,69	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	5150,24	4229,36	3806,42	3806,42	5459,80	5459,80	10317,00
CO (mol/h)	931,59	10,71	9,64	9,64	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	5964,44	6885,33	6196,79	1339,59	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	792,42	1713,30	1541,97	1541,97	1708,50	1708,50	1708,50
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	365,79	365,79	2794,39
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	5094,32	5094,32	23366,65
Total (mol/h)	12840,57	12840,57	11556,51	6699,31	12628,40	12628,40	38186,53
Temperatura (K)	633,20	466,20	466,20	446,20	577,15	473,20	453,75
Entalpia (J/mol)	-10174,05	-5413,78	-4928,82	-5105,38	-9361,83	-5781,71	-4846,88
Potência (J/h)	-1,31E+08	-6,95E+07	-5,70E+07	-3,42E+07	-1,18E+08	-7,30E+07	-1,85E+08
Potência (kW)	-36,289	-19,310	-15,822	-9,501	-32,840	-20,282	-51,431

Componente	Corrente Principal (140 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	2947,15	0,00	0,00	0,00	4857,20	7369,85	6900,00
CO ₂ (mol/h)	1708,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	2794,39	6211,39	1354,19	4857,20	2428,60	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	23366,65	23366,65	5094,32	18272,33	18272,33	0,00	0,00
Total (mol/h)	30816,68	29578,0	6448,5	23129,5	25558,1	7369,9	6900,0
Temperatura (K)	340,18	295,2	295,2	295,2	443,2	340,2	303,5
Entalpia (J/mol)	-1266,77	87,7	87,7	87,7	-4387,5	-3236,2	-412,0
Potência (J/h)	-3,90E+07	2,59E+06	5,65E+05	2,03E+06	-1,12E+08	-2,38E+07	-2,84E+06
Potência (kW)	-10,844	0,720	0,157	0,563	-31,149	-6,625	-0,790

Componente	Corrente Principal (140 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	6900,00	6900,00	111284,90	111284,90	111284,90
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	18116,14	18116,14	18116,14
Total (mol/h)	6900,00	6900,00	129401,00	129401,00	129401,00
Temperatura (K)	446,48	558,20	298,20	332,87	355,20
Entalpia (J/mol)	-5076,42	-9030,93	-5,00	-3472,22	-5705,00
Potência (J/h)	-3,50E+07	-6,23E+07	-6,47E+05	-4,49E+08	-7,38E+08
Potência (kW)	-9,730	-17,309	-0,180	-124,808	-205,065

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 160 KW.

Componente	Corrente Principal (160 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	1963,00	164,40	1798,60	0,15	1798,75	1798,75	1798,75
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	524,02	524,02	524,02	8824,02
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	1,19	1,19	1,19	1,19
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	797,58	797,58	797,58	797,58
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	198,51	198,51	198,51	198,51
Total (mol/h)	1963,00	164,40	1798,60	1521,45	3320,05	3320,05	11620,05
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	467,20	368,07	555,40	483,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5454,80	-2442,18	-2442,07	-6495,83
Potência (J/h)	2,09E+05	1,75E+04	1,91E+05	-8,30E+06	-8,11E+06	-8,11E+06	-7,55E+07
Potência (kW)	0,058	0,005	0,053	-2,305	-2,252	-2,252	-20,967

Componente	Corrente Principal (160 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	1,52	1,52	1,37	1,37	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	6299,85	5240,24	4716,21	4716,21	6689,83	6689,83	12226,00
CO (mol/h)	1071,47	11,86	10,67	10,67	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	6916,22	7975,83	7178,25	1642,08	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	925,45	1985,06	1786,56	1786,56	1963,00	1963,00	1963,00
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	361,43	361,43	3129,52
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	5715,65	5715,65	26542,18
Total (mol/h)	15214,51	15214,51	13693,06	8156,90	14729,92	14729,92	43860,70
Temperatura (K)	648,20	467,20	467,20	452,20	585,35	483,20	460,73
Entalpia (J/mol)	-10691,03	-5454,79	-4965,65	-5307,64	-9673,97	-6136,79	-5074,68
Potência (J/h)	-1,63E+08	-8,30E+07	-6,80E+07	-4,33E+07	-1,42E+08	-9,04E+07	-2,23E+08
Potência (kW)	-45,183	-23,053	-18,887	-12,026	-39,582	-25,110	-61,849

Componente	Corrente Principal (160 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	3089,21	0,00	0,00	0,00	5536,17	9136,79	8300,00
CO ₂ (mol/h)	1963,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	3129,52	7055,52	1519,35	5536,17	2768,08	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	26542,18	26542,18	5715,65	20826,53	20826,53	0,00	0,00
Total (mol/h)	34723,90	33597,7	7235,0	26362,7	29130,8	9136,8	8300,0
Temperatura (K)	340,89	295,2	295,2	295,2	448,2	340,9	303,5
Entalpia (J/mol)	-1287,30	87,7	87,7	87,7	-4540,3	-3290,8	-412,0
Potência (J/h)	-4,47E+07	2,94E+06	6,34E+05	2,31E+06	-1,32E+08	-3,01E+07	-3,42E+06
Potência (kW)	-12,417	0,818	0,176	0,642	-36,739	-8,352	-0,950

Componente	Corrente Principal (160 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	8300,00	8300,00	127704,00	127704,00	127704,00
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	20789,02	20789,02	20789,02
Total (mol/h)	8300,00	8300,00	148493,00	148493,00	148493,00
Temperatura (K)	455,37	568,20	299,20	336,41	358,20
Entalpia (J/mol)	-5386,69	-9390,99	-105,00	-3826,14	-6005,00
Potência (J/h)	-4,47E+07	-7,79E+07	-1,56E+07	-5,68E+08	-8,92E+08
Potência (kW)	-12,419	-21,651	-4,331	-157,821	-247,695

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 180 KW.

Componente	Corrente Principal (180 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	2286,50	222,20	2064,30	0,10	2064,40	2064,40	2064,40
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	631,71	631,71	631,71	10431,71
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	1,36	1,36	1,36	1,36
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	915,71	915,71	915,71	915,71
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	227,91	227,91	227,91	227,91
Total (mol/h)	2286,50	222,20	2064,30	1776,79	3841,09	3841,09	13641,09
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	469,20	369,67	555,40	503,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5526,63	-2499,40	-2499,28	-7227,37
Potência (J/h)	2,43E+05	2,36E+04	2,20E+05	-9,82E+06	-9,60E+06	-9,60E+06	-9,86E+07
Potência (kW)	0,068	0,007	0,061	-2,728	-2,667	-2,667	-27,386

Componente	Corrente Principal (180 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	0,99	0,99	0,89	0,89	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	7550,01	6317,09	5685,38	5685,38	7948,96	7948,96	14373,00
CO (mol/h)	1246,47	13,55	12,20	12,20	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	7924,22	9157,14	8241,43	1817,39	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	1046,20	2279,12	2051,21	2051,21	2286,50	2286,50	2286,50
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	356,53	356,53	3568,55
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	6461,09	6461,09	30627,73
Total (mol/h)	17767,90	17767,90	15991,11	9567,07	17053,08	17053,08	50855,77
Temperatura (K)	669,20	469,20	469,20	458,20	598,12	498,20	469,35
Entalpia (J/mol)	-11376,79	-5526,62	-5030,74	-5526,06	-10145,45	-6662,92	-5351,78
Potência (J/h)	-2,02E+08	-9,82E+07	-8,04E+07	-5,29E+07	-1,73E+08	-1,14E+08	-2,72E+08
Potência (kW)	-56,151	-27,277	-22,346	-14,686	-48,059	-31,562	-75,629

Componente	Corrente Principal (180 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	3784,62	0,00	0,00	0,00	6424,04	10588,38	9800,00
CO ₂ (mol/h)	2286,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	3568,55	8141,55	1717,51	6424,04	3212,02	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	30627,73	30627,73	6461,09	24166,63	24166,63	0,00	0,00
Total (mol/h)	40267,39	38769,3	8178,6	30590,7	33802,7	10588,4	9800,0
Temperatura (K)	341,20	295,2	295,2	295,2	453,2	341,2	303,5
Entalpia (J/mol)	-1297,88	87,7	87,7	87,7	-4693,1	-3315,0	-412,0
Potência (J/h)	-5,23E+07	3,40E+06	7,17E+05	2,68E+06	-1,59E+08	-3,51E+07	-4,04E+06
Potência (kW)	-14,517	0,944	0,199	0,745	-44,067	-9,750	-1,121

Componente	Corrente Principal (180 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	9800,00	9800,00	153940,00	153940,00	153940,00
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	25060,00	25060,00	25060,00
Total (mol/h)	9800,00	9800,00	179000,00	179000,00	179000,00
Temperatura (K)	455,37	578,20	299,20	335,73	357,20
Entalpia (J/mol)	-5386,69	-9752,09	-105,00	-3757,90	-5905,00
Potência (J/h)	-5,28E+07	-9,56E+07	-1,88E+07	-6,73E+08	-1,06E+09
Potência (kW)	-14,664	-26,547	-5,221	-186,851	-293,610

APÊNDICE C

PROPRIEDADES DAS CORRENTES DA UNIDADE PC25C OBTIDAS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA UMA POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL DE 200 KW.

Componente	Corrente Principal (200 kW)						
	CP-101	CP-102	CP-103	CP-104	CP-105	CP-106	CP-107
CH ₄ (mol/h)	2641,50	328,20	2313,30	0,06	2313,36	2313,36	2313,36
H ₂ O (mol/h)	0,00	0,00	0,00	743,09	743,09	743,09	12043,09
CO (mol/h)	0,00	0,00	0,00	1,48	1,48	1,48	1,48
H ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	1026,42	1026,42	1026,42	1026,42
CO ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	255,49	255,49	255,49	255,49
Total (mol/h)	2641,50	328,20	2313,30	2026,54	4339,84	4339,84	15639,84
Temperatura (K)	295,15	295,15	295,15	470,20	370,87	538,20	513,20
Entalpia (J/mol)	106,42	106,42	106,42	-5565,72	-2542,37	-2542,25	-7593,18
Potência (J/h)	2,81E+05	3,49E+04	2,46E+05	-1,13E+07	-1,10E+07	-1,10E+07	-1,19E+08
Potência (kW)	0,078	0,010	0,068	-3,133	-3,065	-3,065	-32,988

Componente	Corrente Principal (200 kW)						
	CP-108	CP-109	CP-110	CP-111	CP-112	CP-113	CP-114
CH ₄ (mol/h)	0,59	0,59	0,53	0,53	0,00	0,00	0,00
H ₂ O (mol/h)	8837,36	7430,86	6687,77	6687,77	9203,18	9203,18	16583,00
CO (mol/h)	1421,30	14,80	13,32	13,32	0,00	0,00	0,00
H ₂ (mol/h)	8857,69	10264,19	9237,77	1857,95	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (mol/h)	1148,45	2554,95	2299,45	2299,45	2641,50	2641,50	2641,50
O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	370,83	370,83	4060,73
N ₂ (mol/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	7388,08	7388,08	35150,23
Total (mol/h)	20265,38	20265,38	18238,84	10859,03	19603,59	19603,59	58435,46
Temperatura (K)	688,20	470,20	470,20	463,20	609,98	518,20	479,81
Entalpia (J/mol)	-12000,37	-5565,71	-5065,95	-5718,45	-10573,60	-7356,66	-5686,34
Potência (J/h)	-2,43E+08	-1,13E+08	-9,24E+07	-6,21E+07	-2,07E+08	-1,44E+08	-3,32E+08
Potência (kW)	-67,553	-31,331	-25,666	-17,249	-57,578	-40,060	-92,334

Componente	Corrente Principal (200 kW)						
	CP-115	CP-201	CP-202	CP-203	CP-204	CP-301	CP-302
H ₂ O (mol/h)	4085,45	0,00	0,00	0,00	7379,81	12497,55	11300,00
CO ₂ (mol/h)	2641,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂ (mol/h)	4060,73	9343,73	1963,92	7379,81	3689,91	0,00	0,00
N ₂ (mol/h)	35150,23	35150,23	7388,08	27762,16	27762,16	0,00	0,00
Total (mol/h)	45937,92	44494,0	9352,0	35142,0	38831,9	12497,6	11300,0
Temperatura (K)	341,30	295,2	295,2	295,2	458,2	341,3	303,5
Entalpia (J/mol)	-1299,97	87,7	87,7	87,7	-4846,1	-3322,2	-412,0
Potência (J/h)	-5,97E+07	3,90E+06	8,20E+05	3,08E+06	-1,88E+08	-4,15E+07	-4,66E+06
Potência (kW)	-16,588	1,083	0,228	0,856	-52,273	-11,533	-1,293

Componente	Corrente Principal (200 kW)				
	CP-308	CP-309	CP-401	CP-402	CP-403
H ₂ O (mol/h)	11300,00	11300,00	266004,90	266004,90	266004,90
C ₃ H ₈ O ₂ (mol/h)	0,00	0,00	43303,12	43303,12	43303,12
Total (mol/h)	11300,00	11300,00	309308,00	309308,00	309308,00
Temperatura (K)	447,04	591,20	305,60	330,97	345,60
Entalpia (J/mol)	-5095,94	-10223,10	-745,00	-3281,92	-4745,00
Potência (J/h)	-5,76E+07	-1,16E+08	-2,30E+08	-1,02E+09	-1,47E+09
Potência (kW)	-15,996	-32,089	-64,010	-281,979	-407,685